

**KOPPLUNG VON PARTIKELSTRÖMEN BEI
DER NICHT-STATIONÄREN DIFFUSION
IN IONENAUSTAUSCHERN**

Gerhard Backhaus

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554607_0032

KOPPLUNG VON PARTIKELSTRÖMEN BEI
DER NICHT-STATIONÄREN DIFFUSION
IN IONENAUSTAUSCHERN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gerhard Backhaus
aus
Hamburg
1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Dickel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Eingereicht am: 27.5.1974

Tag der mündlichen Prüfung: 22.7.1974

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom SS 1971 bis zum SS 1974 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Gerhard D I C K E L,
danke ich sehr herzlich für die Überlassung dieses Themas, dessen Bearbeitung durch seine wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie das stets fördernde Interesse an der Weiterentwicklung der Problematik wesentliche Unterstützung erfuhr.

Dem Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts,
Herrn Prof. Dr. G. E R T L,
bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und für die materielle Unterstützung durch das Institut und die Universität München zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung: Aufgaben- und Problemstellung	1
2. Allgemeine Grundlagen	3
2.1 Zur Methodik	3
2.2 Experimentelle Befunde	5
2.3 Variationsmethode	6
2.3.1 NERNST'scher Ansatz	7
2.3.2 Prinzip von BRAUN-LE CHATELIER	9
2.3.3 Variation des LAGRANGE-Differentials	10
2.3.4 Transformation von ROUTH	12
2.3.5 Kanonische Größen	12
2.3.6 HILBERT'sches Unabhängigkeitsintegral	13
2.4 Die vollständige LAGRANGE-Funktion	15
2.4.1 Zerlegung der Ströme	15
2.4.2 Dissipationsarbeit	15
2.5 Aktions- und Zwangskräfte	16
2.6 Thermodynamische Relationen	17
2.6.1 Der osmotische Druck	17
2.6.2 Erstes osmotisches Dilemma	18
2.6.3 Vernetzungsdruck und DONNAN-Gleichgewicht	19
2.6.4 Zweites osmotisches Dilemma	20
2.7 Transportgleichungen	21
2.7.1 Vollständige Transformation von ROUTH	21
2.7.2 Extremalbedingungen und Kräfteschema	22
2.7.3 Bestimmung der LAGRANGE-Multiplikatoren	23

	Seite
2.7.3.1	Freie neutrale Teilchen in einer Lösung 23
2.7.3.2	Freie Ionen in einer Lösung 24
2.7.3.3	DONNAN- und Gegenionen in einer Membran 24
2.7.4	Das vollständige Stromschema 27
2.7.5	Der innere osmotische Druck P_i 28
2.7.6	Anschauliche Deutung von P_i 29
2.8	Das spezielle Gleichungssystem 30
3.	Die Quellen- und Kopplungsgleichungen 32
3.1	Quellengleichungen mittels phänomenologischer Beziehung 32
3.2	Lösungsverfahren 35
3.2.1	Definition der LAPLACE-Transformation 36
3.2.2	Anwendung der LAPLACE-Transformation 37
3.2.3	Kopplungsgleichungen 40
3.3	Quellengleichungen mittels GIBBS-DUHEM-Beziehung 42
3.3.1	Herleitung 42
3.3.2	Spezialfall gleicher Reibungskoeffizienten 45
3.3.3	Kopplungsgleichungen 47
3.4	Lineare Abhängigkeit und Kopplungskonstante 48
3.5	Interpretation und Berechnung einiger Koeffizienten 50
3.5.1	Physikalische Interpretation 50
3.5.2	Berechnung einiger Größen 52
3.5.2.1	Diffusionskoeffizient einer Membran 52
3.5.2.2	Reibungswiderstand einer Austauscherkugel 55

	Seite
3.5.2.3	Permeation einer Austauscherkugel 55
3.5.2.4	Dissipationsarbeit 56
3.6	Diskussion der bisherigen Ergebnisse 57
4.	Theorie von BIOT und Anwendung auf Diffusion 61
4.1	Variationsprinzipien in der Wärmeleitung 61
4.2	Analogie von Wärmeleitung und Diffusion 66
4.3	Berechnung des Diffusionskoeffizienten 67
5.	Wirkungsfunktion und LAGRANGE-Gleichung 75
6.	Experimente 79
6.1	Ionenaustauscher 79
6.2	Meßapparatur 80
6.2.1	Titrimetrische Meßgeräte 80
6.2.2	Gravimetrische Meßapparatur 81
6.2.3	Automatisches Gerät zum Umladen 84
6.3	Messungen 86
6.3.1	Vorbehandlung der Ionenaustauscher 86
6.3.2	Beladungswert 88
6.3.3	Selektivität 90
6.3.4	Sorptionsisotherme 91
6.4	Fehlerrechnung 93
6.5	Logarithmische Darstellung der Isothermen 95
6.6	Quellungsdruck 97
6.7	Diskrepanz zwischen Hin- und Rückreaktion 99
7.	Zusammenfassung 102
8.	Anhang: Figuren, Tabellen 106
9.	Literaturhinweise 129

1. Einleitung: Aufgaben- und Problemstellung

Bei der Diffusion von Teilchen in Ionenaustauscher können zwei verschiedenartige Partikelströme beobachtet werden, nämlich Ionen- und Wasserströme, die miteinander gekoppelt sind. Aus der Bewegung der Ionen im Austauscher resultiert wegen der Reibungswechselwirkung zwischen den Teilchen ein Wasserstrom, der eine bestimmte Richtung und Größe besitzt. Umgekehrt beeinflusst dieser Wasserstrom auch die Bewegung der übrigen Partikelströme. Die Kopplung der Teilchenströme ist offenbar als Ursache einiger Phänomene anzusehen /8/16/20/25/, die an bestimmten osmotischen Systemen beobachtet wurden. Hierzu zählt die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit beim Ionenaustausch für den Hin- und Rücktransport und die damit verbundene unterschiedliche Größe des Diffusionskoeffizienten (sog. osmotischer Sprung) /8/10/. Diese Effekte treten auch bei Messungen im Differentiellen auf, sie verschwinden jedoch, wenn mit dem Ionenaustausch keine Wasseraufnahme verbunden ist.

Relativ einfach liegen die Verhältnisse bei solchen Systemen, wo nur stationäre, d.h. zeitunabhängige Ströme auftreten /18/. Häufiger hat man es jedoch mit nichtstationären Zuständen zu tun, deren Untersuchung daher von nicht geringem Interesse ist. In der vorliegenden Arbeit sollen die bei der Kopplung von Teilchenströmen in nichtstationären Systemen auftretenden phänomenologischen und theoretischen Probleme erörtert werden.

Im experimentellen Teil werden die Meßverfahren sowie die

praktischen Möglichkeiten und Grenzen der Bestimmung geeigneter physikalischer Größen erläutert, um die Diffusion gekoppelter Partikelströme in Ionenaustauschern zu beschreiben. Die Messungen der sog. Sorptionsisothermen stehen dabei im Mittelpunkt, da sie eine Reihe physikalisch-chemischer Aussagen implizieren.

Dem theoretischen Teil kommt eine besondere Bedeutung zu. Die Kopplung der Teilchenströme wird quantitativ durch Gleichungssysteme beschrieben, die mit Hilfe eines elementaren Naturprinzips hergeleitet werden können. Es ist das Prinzip der minimalen Energiedissipation. Die Anwendung dieses Prinzips auf die Diffusion von Partikeln in Ionenaustauschern führt nach DICKEL /9/11/ zu einer Relation zwischen den Teilchenströmen, aus der die Stromgleichungen für den stationären Fall abgeleitet werden können. Es wird gezeigt, wie man hieraus die entsprechenden Differentialgleichungen für die nichtstationären Zustände und die exakten Lösungsfunktionen dieser DGLn gewinnen kann. Ein weiteres Kapitel befaßt sich mit der Frage, ob und auf welche Weise die Variationsrechnung nach der Theorie von BIOT /1/ auf die Diffusion von Partikelströmen in Ionenaustauschern anwendbar ist.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Zur Methodik

Die Diffusion von Partikeln genügt dem ersten und zweiten FICK'schen Gesetz

$$(2.1) \quad \underline{j} = - D \text{ grad } c(x,t) \quad \text{bzw.}$$

$$(2.2) \quad \text{div } (D \text{ grad } c(x,t)) = \frac{\partial c(x,t)}{\partial t}$$

$\underline{j}$ = Partikelstrom, c = Konzentration, D = Diffusionskoeffizient, x, t = Orts- bzw. Zeitvariable.

Im allgemeinen Fall der Diffusion stellt $\underline{j}$ einen Stromvektor dar, was durch den Strich unter dem Symbol angedeutet wird. Bei den dieser Arbeit zugrunde liegenden Modellen treten jedoch vorwiegend Ströme längs einer Koordinatenachse auf, so daß der Vektor durch seinen Betrag ersetzt werden darf. Das Vektorzeichen wird daher in diesen Fällen fortgelassen.

Mit dem ersten FICK'schen Gesetz werden stationäre Zustände beschrieben, für welche $\partial c / \partial t = 0$ gilt, das zweite bezieht sich auf die nichtstationäre Diffusion.

Wenn der Diffusionskoeffizient konstant ist, gilt

$$(2.3) \quad \text{div } (D \text{ grad } c) = D \text{ divgrad } c$$

Diese Annahme ist bei den meisten praktischen Versuchen nur näherungsweise oder gar nicht erfüllt. Soll daher die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Konzentra-

tion c berücksichtigt werden, so lautet das zweite FICK'sche Gesetz wegen $D = D(c)$

$$(2.4) \quad D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{dD(c)}{dc} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 = \frac{\partial c}{\partial t}$$

Dies ist eine quadratische, partielle Differentialgleichung (DGL) zweiter Ordnung. Da sie nicht geschlossen integriert werden kann, bleibt nur die Möglichkeit, zur Lösung Näherungsverfahren anzuwenden oder die Voraussetzung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten fallenzulassen. Dieser letztere Fall führt dann zu der Notwendigkeit, die Experimente auf solche Konzentrationsbereiche zu beschränken, innerhalb derer der Diffusionskoeffizient als konstant betrachtet werden kann. Diese Forderung ist umso besser erfüllt, je kleiner das Intervall gewählt wird. Wir werden uns daher bei den nachfolgenden Überlegungen stets auf differentielle Bereiche beschränken.

Das erste FICK'sche Gesetz gilt im stationären Zustand. In vielen Fällen muß aber im quasi-stationären Bereich gearbeitet werden. Hierunter versteht man, daß die Konzentration im streng mathematischen Sinn zeitlich als nicht konstant angesehen werden kann. Sie ändert sich vielmehr, aber nur so geringfügig, daß die Änderungen von c wohl gemessen werden können, die Konzentration praktisch aber als unverändert zu betrachten ist.

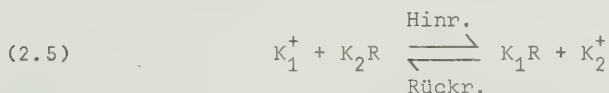
An die Stelle des ersten FICK'schen Gesetzes treten bei der Kopplung von Ionen- und Wasserströmen lineare Strom-

gleichungen mit mehreren Gliedern bzw. treibenden Kräften /8/11/18/. Der Übergang zum nichtstationären Fall, der dem Übergang vom I. zum II. FICK'schen Gesetz analog ist, geschieht mittels des GAUSS'schen Satzes (s. Kap. 3)

2.2 Experimentelle Befunde

Die Kopplung von Ionen- und Wasserströmen kann beim Studium der Kinetik des Ionenaustausches beobachtet werden. Die hierbei verwendeten Kunstharz-ionenaustauscher sind vernetzte, wasserunlösliche Polyelektrolyte, die beim Ionenaustausch eine definierte Menge Wasser aufnehmen bzw. abgeben. Es gibt Anionen- und Kationenaustauscher. Da unsere Versuche mit Kationenaustauschern durchgeführt wurden, soll bei den nachfolgenden Betrachtungen dieser Austauschertyp zugrunde gelegt werden.

Der Austausch zweier Kationen K_1^+ und K_2^+ kann durch die Reaktionsgleichung



dargestellt werden. R steht für das Radikal, an dem das betreffende Kation hängt. Anstelle des 'Radikals' werden wir häufiger den Begriff der Haftstelle verwenden.

Der durch Gl. (2.5) beschriebenen Reaktion ist als geschwindigkeitsbestimmende Größe der Diffusionskoeffizient zuzuordnen. D ist experimentell bestimmbar /25/. Nach Messungen von KÖRNER, GOHLKE und FIEDERER /16/20/25/ sind die Diffusionskoeffizienten für die Hin- und Rückreaktion je-

doch i.a. verschieden. Dieser als osmotischer Sprung bezeichnete Befund /8/10/ ist offenbar eine Folge der unterschiedlichen Kopplung von Ionen- und Wasserstrom bei der Hin- und Rückreaktion. Der osmotische Sprung verschwindet, wenn kein Wasser fließt. Dieser Fall ist bei nichtstationären Messungen im Differentiellen realisierbar /16/. Zur Klärung des Sachverhalts ist es zweckmäßig, auch den stationären Fall ins Auge zu fassen und von diesem zum nichtstationären Zustand überzugehen.

2.3. Variationsmethode

Zur Gewinnung der in Kap. 2.1 erwähnten Stromgleichungen hat die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse folgende Methode entwickelt. Man macht einen Ansatz, bei welchem die Ströme linear von allen Kräften abhängen und vereinfacht diesen unter Hinzuziehung der ONSAGER-Relation, die im Fall von Zwangsbedingungen, wie sie gerade in Ionenaustauschern auftreten, nicht immer erfüllt zu sein braucht. Deshalb wurde bereits in früheren Arbeiten zur Gewinnung der Stromgleichungen ein anderes Prinzip herangezogen, nämlich das der minimalen Energiedissipation.

Diesen Weg hat GYARMATI /21/ bei der Erweiterung der Feldtheorie durch die Variationsprinzipien eingeschlagen. Den im Prinzip umgekehrten Weg hat DICKEL /9/ gewählt. Der Ausgangspunkt ist die Variationsrechnung und die Tatsache, daß WEIERSTRASS den Feldbegriff a posteriori in die Variationsrechnung einführte, um eine hinreichende Bedingung für das Eintreten eines Extremums zu gewinnen. Die so eingeführten Feldlinien treten dann bei CARATHEODORY /3/ als die vollständigen Figuren des Variationsproblems auf. Die gesamte Theorie wird in diesem Rahmen jedoch nicht wiedergegeben. Vielmehr stützt sich unsere Darstellung auf den HILBERT'schen Unabhängigkeitssatz /23/, der die Voraussetzung für die folgenden Ausführungen darstellt.

2.3.1 NERNST'scher Ansatz

Den physikalischen Ausgangspunkt zur Beschreibung des gesamten Transportvorganges bildet ein Ansatz, den NERNST seiner Diffusionstheorie zugrunde gelegt hat. Nach NERNST ist die Kraft dK_1 , die aufzuwenden ist, um dn_1 Mole der Sorte

i ($i = 1, 2, \dots, N$) mit einer mittleren Geschwindigkeit v_i durch die Lösung zu transportieren, gegeben durch

$$(2.6) \quad dK_i = R_i (v_i - v_L) dn_i$$

R_i ist der Reibungskoeffizient, v_L die mittlere Geschwindigkeit des Lösungsmittels. Wenn c_i die Konzentration der i -ten Teilchensorte ist, so gilt für den Strom j_i

$$(2.7) \quad j_i = \frac{1}{q} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\dot{n}_i}{q} = c_i v_i \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

und ferner

$$(2.8) \quad dn_i = c_i q \, dx$$

q = Einheitsfläche, x = Ortsvariable

Mit Gl. (2.7) und (2.8) erhalten wir aus Gl. (2.6)

$$(2.9) \quad dK_i = R_i \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) q \, dx$$

Die auf die Teilchen des Lösungsmittels wirkende Kraft ergibt sich aus dem Gesetz von 'actio et reactio' zu

$$(2.10) \quad -dK_L = \sum_{i=1}^N R_i \left(\frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} - \frac{\dot{n}_i}{q} \right) q \, dx$$

Die zum Transport längs des Weges $ds_i = v_i \, dt$ aufzubringende Arbeit beträgt für Teilchen der Sorte i

$$(2.11) \quad d^2 A_i = \frac{R_i}{c_i} \left(\left(\frac{\dot{n}_i}{q} \right)^2 - \frac{\dot{n}_i}{q} \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) q \, dx \, dt$$

und für das Lösungsmittel wegen $ds_L = v_L \, dt$

$$(2.12) \quad -d^2 A_L = \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\left(\frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right)^2 - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{\dot{n}_i}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) q \, dx \, dt$$

Die gesamte zum Transport aller Teilchen aufzubringende Arbeit ist gegeben durch

$$(2.13) \quad \begin{aligned} d^2 A &= - d^2 A_L + \sum_{i=1}^N d^2 A_i \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right)^2 q dx dt \end{aligned}$$

2.3.2 Prinzip von BRAUN-LE CHATELIER

Die anfangs erwähnten Vorstellungen über die minimale Energiedissipation werden durch das Prinzip von BRAUN-LE CHATELIER realisiert. Danach weicht das Wasser dem durch die Reibung ausgeübten Zwang aus und erhält eine solche Geschwindigkeit, daß die auf die Wasserteilchen wirkende Kraft und die Arbeit A einen minimalen Wert annimmt. Es verschwindet daher die Variation δA , d.h. es muß gelten

$$(2.14) \quad \delta A = 0 = \delta \int_{t_0}^t \int_0^{\Delta x} \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right)^2 q dx dt$$

Im Spezialfall der binären isotonen Osmose kann nach FRANKE /18/ aus dem obigen Integranden folgende Beziehung zwischen dem Ionen- und Wasserstrom j_1 bzw. j_L hergeleitet werden:

$$(2.15) \quad j_L = \frac{1}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} c_L j_1$$

c_1 , c_2 und c_L sind die Konzentrationen der Kationen K_1 und K_2 und das Wassers. Diese Gleichung wurde experimentell bestätigt.

Die ausführliche Methodik zur Gewinnung der Extremalen soll im nächsten Abschnitt behandelt werden.

2.3.3 Variation des LAGRANGE-Differentials

Wir führen den Begriff der LAGRANGE-Funktion durch folgende Definitionsgleichung ein:

$$(2.16) \quad \mathcal{L} = \int_{t_0}^t \int_0^{\Delta x} dL \, dt = \int_{t_0}^t \int_0^{\Delta x} \sum_{i=1}^N dL_i \, dt \quad \text{mit}$$

$$(2.17) \quad dL_i = \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right)^2 q \, dx$$

Somit gilt anstelle von Gl. (2.14)

$$(2.18) \quad \delta A = 0 = \delta \int_{t_0}^t \int_0^{\Delta x} dL \, dt = \delta \mathcal{L}$$

Zur Ermittlung des minimalen Wertes von A wird auf einen Doppelintegrale betreffenden Satz von HILBERT /24/ verwiesen. Danach genügt es, zur Lösung dieses Minimalproblems eine einparametrische Schar von Integralkurven so zu konstruieren, daß die durch sie erzeugte Fläche die variierte Krüve enthält.

Im folgenden wollen wir uns auf ein dünnes Membranelement der Dicke dx beschränken, in dem die Konzentrationen als konstant angesehen werden dürfen.

Das Variationsproblem lautet nun

$$(2.19) \quad \delta dA = 0 = \delta \int_{t_0}^t dL \, dt = \delta d\mathcal{L}$$

Die zu lösende Aufgabe besteht darin, diejenigen Größen $\dot{n}_i$ zu bestimmen, für welche das Integral in Gl.(2.19)

einen minimalen Wert annimmt. Diese Werte bezeichnen wir mit

$$(2.20) \quad \dot{n}_i \text{ (extr.)} = p_i \quad (i=1,2,\dots,N,L)$$

Wie Gl. (2.17) zu entnehmen ist, stellen die $\dot{n}_i$ zyklische Variable /12/ dar, da n_i im Integranden nicht vorkommt.

Die Anwendung der EULER-schen Gleichung /3/ 4/19/ liefert für die erste Variation von Gl. (2.19) den Ausdruck

$$(2.21) \quad \delta dA = \delta d\mathcal{L} = 0 = \sum_{i=1}^{N_L} \{ (\eta_i(t) dL_{\dot{n}_i})_{t_0}^{t_e} + \int_{t_0}^{t_e} (dL_{\dot{n}_i} - \frac{d}{dt} dL_{\dot{n}_i}) \eta_i(t) dt \} d\epsilon$$

Das Verschwinden des Ausdrucks ist gewährleistet, wenn sowohl der erste Klammerausdruck als auch der Integrand gleich Null sind. Da in der LAGRANGE-Funktion die n_i nicht explizit auftreten, führt das Verschwinden des Integranden zu der Bedingung

$$(2.22) \quad dL_{\dot{n}_i} = \text{konstant} = \pi_i^0 \quad q \, dx \quad (i=1,2,\dots,N,L)$$

(Die physikalische Bedeutung der Konstante π_i^0 wird in Kap. 2.3.5 erläutert).

Das Verschwinden des ersten Klammerausdrucks ist im vorliegenden Fall freier Randbedingungen nicht durch die Bedingung $\eta(t_0) = \eta(t_e) = 0$ erreichbar. Es muß vielmehr $\pi_i^0 = 0$ gesetzt werden.

2.3.4 Transformation von ROUTH

Um eine nichttriviale Lösung für beliebige Werte von π_i^0 zu erhalten, wenden wir die Transformation von ROUTH /19/26/ an. Nach Addition des vollständigen Differentials $-\dot{n}_i \pi_i^0 q dx$ erhalten wir das transformierte Differential

$$(2.23) \quad dL_i^+ = dL_i - \dot{n}_i \pi_i^0 q dx \quad (i = 1, 2, \dots, N, L)$$

Das ursprüngliche Variationsproblem wird durch die Transformation von ROUTH wegen der Addition eines vollständigen Differentials nicht verändert. Jedoch tritt in Gl. (2.21) an die Stelle von dL das transformierte Differential dL_i^+ .

Das Verschwinden des Klammerausdrucks führt für den Fall freier Randbedingungen zu der Forderung

$$(2.24) \quad dL_{\dot{n}_i}^+ = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N, L)$$

Bei Berücksichtigung von Gl. (2.24) und (2.23) und Auflösung nach $\dot{n}_i$ erhält man

$$(2.25) \quad \dot{n}_i = \psi(t, \pi_i^0) \quad (i = 1, 2, \dots, N, L)$$

Die eingangs gestellte Aufgabe lautet nunmehr, diejenigen Werte der Konstanten π_i^0 zu bestimmen, die die Bedingung (2.20) erfüllen.

2.3.5 Kanonische Größen

Die Größe π_i^0 stellt die kanonische Variable /3/ be-

zöglich der spezifischen LAGRANGE-Funktion (Gl. (2.22)) dar. Da diese noch von den Konzentrationen c_i abhängt, ist auch π_i^0 eine Funktion von c_i . Die Konzentrationen sind aber von der Ortsvariablen x abhängig. Es liegt daher nahe, die kanonischen Variablen selbst als Gradienten von Ortsfunktionen darzustellen. Wir setzen per definitionem

$$(2.26) \quad \pi_i^0 = - \frac{2}{q} \operatorname{grad} u_i \quad (i = 1, 2, \dots, N, L)$$

Die Größen u_i sollen als kanonisches Potential bezeichnet werden, aus dem sich das kanonische Differential du_i der i -ten Komponente im Streifen dx ableitet:

$$(2.27) \quad - \frac{q}{2} \pi_i^0 dx = du_i \quad (i = 1, 2, \dots, N, L)$$

2.3.6 HILBERT'sches Unabhängigkeitsintegral

Das HILBERT'sche Unabhängigkeitsintegral /23/ lautet auf das LAGRANGE-Differential dL bezogen

$$(2.28) \quad \int_{t_0}^{t_1} \left\{ dL(p_1 \dots p_{N+1}) + \sum_{i=1}^{N+1} (\dot{n}_i - p_i) dL_{p_i} \right\} dt \\ \leq \int_{t_0}^{t_1} dL(\dot{n}_1 \dots \dot{n}_{N+1}) dt$$

Nach HILBERT ist das links stehende Integral unabhängig von der Wahl der Funktionen n_i und der Variablen t . Es gilt das Gleichheitszeichen, wenn das rechts stehende Integral längs einer Integralkurve der DGl (2.20) integrierbar ist. Dies ist eine notwendige und hinreichende Bedingung für die

Weg-Unabhängigkeit des ersten Integrals. Sein Wert ist somit längs eines geschlossenen Weges gleich Null.

Gilt das Ungleichheitszeichen, stellt die Differenz der beiden Seiten die WEIERSTRASS'sche Exzeßfunktion /19/3/ dar. Sie ist der Rest der TAYLOR'schen Reihe von $L(n_i, \dot{n}_i, t)$ als Funktion der $\dot{n}_i$ allein, wenn man diese Reihe nach den Differenzen $p_i - \dot{n}_i$ (s. Gl. (2.20)) entwickelt und nur die linearen Glieder berücksichtigt. Das Verschwinden der Exzeßfunktion ist die hinreichende Bedingung für die Extremale.

Wird auf beiden Seiten von Gl. (2.28) das vollständige Differential $-\sum_i \dot{n}_i \pi_i^0 q dx$ addiert (wodurch die Weg-Unabhängigkeit nicht beeinträchtigt wird), erhält man unter Beachtung von Gl. (2.23)

$$(2.29) \quad \int_{t_0}^t (dL - \sum_{i=1}^{N+1} p_i dL_{p_i}) dt = \int_{t_0}^t \sum_{i=1}^{N+1} dL_i^+ dt$$

Auf das linkerhand stehende Unabhängigkeitsintegral wird EULER's Theorem über homogene Funktionen angewendet. Dies ergibt unter Beachtung von Gl. (2.22) und (2.27)

$$(2.30) \quad dG = \int_{t_0}^t \sum_{i=1}^{N+1} p_i d\mu_i dt = \int_{t_0}^t \sum_{i=1}^{N+1} dL_i^+ dt$$

Der links stehende Ausdruck dG stellt die Zustandsfunktion G dar und hat die Bedeutung der freien Enthalpie in der Thermodynamik. μ_i ist das chemische Potential des i -ten Ions.

Die rechts stehende Funktion dL_i^+ stellt eine Dissipationsfunktion dar, die mit Hilfe der Transformation von ROUTH (s. Kap. 2.3.4) durch Addition eines totalen Differentials zu dL_i hergeleitet wurde.

Mit der transformierten LAGRANGE'schen Funktion werden wir uns im folgenden eingehender beschäftigen.

2.4 Die vollständige LAGRANGE-Funktion

2.4.1 Zerlegung der Ströme

Wir wollen im folgenden eine Unterscheidung zwischen DONNAN- und Haftstellenionen treffen. Dabei müssen die Ströme zerlegt und die LAGRANGE-Funktion erweitert werden. Die Kationen nummerieren wir der Reihe nach von $i = 1, 2, \dots, N$. Ihre Gegenionen sind entweder Haftstellen- oder DONNAN-Ionen (**D**) /15/. Bis zur Einführung der Zwangsbedingungen sollen die Haftstellen- bzw. Festionen (**F**) formal als frei beweglich angesehen werden. Beide Ionensorten bewegen sich wegen ihrer Ununterscheidbarkeit mit der gleichen mittleren Geschwindigkeit v_i . Es gelten daher folgende Beziehungen

$$\begin{aligned} j_{iF} &= c_{iF} v_i; \quad j_{iD} = c_{iD} v_i; \quad j_{iF} = j_i + j_{Fi} \\ (2.31) \quad j_{iF} + j_{iD} &= (c_{iF} + c_{iD}) v_i = c_i v_i \end{aligned} \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

2.4.2 Dissipationsarbeit

Die gesamte von den DONNAN- bzw. Festionen geleistete Dissipationsarbeit ergibt sich entsprechend dem in Kap. 2.3.1

gemachten Ansatz (s. Gl. (2.13)) zu

$$(2.32) \quad \frac{d^2 A}{q dx dt} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{R_{iD}}{c_{iD}} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right)^2 + \frac{R_{iF}}{c_{iF}} \left(\frac{\dot{n}_{iF}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right)^2 \right]$$

Die Ströme in dieser Gleichung werden unter Beachtung von $j_{iD} = c_{iD} j_{iF} / c_{iF}$ durch Gl. (2.31) ersetzt. Dies liefert

$$(2.33) \quad \begin{aligned} \frac{d^2 A}{q dx dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{R_{iD} c_{iD} + R_{iF} c_{iF}}{c_{iF}^2} \left(\frac{\dot{n}_{iF}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right)^2 = \\ &= \sum_{i=1}^N (R_{iD} c_{iD} + R_{iF} c_{iF}) (v_i - v_L)^2 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist wegen Gl. (2.31) mit Gl. (2.13) identisch, falls keine DONNAN-Ionen vorhanden sind, also $c_{iD} = 0$ gilt.

2.5 Aktions- und Zwangskräfte

Die im Dissipationsausdruck Gl. (2.13) und (2.32) auftretenden Ströme werden nun in entscheidender Weise von den Zwangskräften beeinflusst, die durch die besondere Struktur des Membrangerüstes (Matrix) hervorgerufen werden. Insbesondere sind die Anionen bzw. Haftstellenionen als Teil der Matrix starr und unbeweglich verankert, also unter einem Zwang stehend. Im Unterschied hierzu sind die Kationen frei beweglich. Sie können abdissoziieren und durch andere Kationen bzw. Gegenionen ersetzt werden. Dieser Unterschied ist zu beachten, da die Teilchen $i = F$ Haftstellenionen darstellen, also Anionen, während der Rest aus den Gegenionen oder freien Anionen besteht.

Zwangskräfte treten im Prinzip auch bei der semi-permeablen Membran auf, obwohl diese nur für Wasserpartikel durchlässig ist. Wir wollen zur Untersuchung dieser Frage an Ionenaustauschermembranen zunächst die wichtigsten thermodynamischen Relationen zusammenstellen und daraus die gesuchten Aktions- und Zwangskräfte ableiten.

2.6 Thermodynamische Relationen

2.6.1 Der osmotische Druck

Im Falle einer semipermeablen Membran gilt die Beziehung

$$(2.34) \quad dP_{OS} = \frac{d\mu_L^O}{V_L} \approx c_L d\mu_L^O = - \sum_{i=1}^N c_i d\mu_i$$

mit $c_L V_L \approx 1$ (P_{OS} = osmotischer Druck, V_L = Molvolumen des Wassers). Die rechte Seite stellt die GIBBS-DUHEM-Gleichung dar. Der osmotische Druck impliziert einen Wasserstrom

$$(2.35) \quad j_L = -k \text{ grad} P_{OS}$$

(k = Proportionalitätskoeffizient), der auch durch eine hydrostatische Druckdifferenz erzeugt werden kann. Falls außer dem osmotischen noch ein hydrostatischer Druck P_h gegeben ist, liefert dies wegen der Superposition der Ströme

$$(2.36) \quad j_L = -k(\text{grad} P_{OS} + \text{grad} P_h)$$

Wir definieren das chemische Potential μ_L unter Einbeziehung eines Druckterms gemäß

$$(2.37) \quad \mu_L = \mu_L^0 + V_L P$$

μ_L^0 stellt das chemische Potential des Wassers bei Abwesenheit eines Druckterms dar.

Im Unterschied zur semipermeablen Membran ist die Ionenaustauschermembran auch für den gelösten Stoff durchlässig. In einer abgeschlossenen osmotischen Zelle stellt sich unter stationären Bedingungen auch im isotonen Fall eine Druckdifferenz ein. Dieser Druck wird als elektroosmotischer Druck P_{el} bezeichnet, da er vom elektroosmotischen Potential

$$(2.38) \quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} R_i j_i = - c_F F \text{ grad} \varphi$$

herrührt /11/. Im allgemeinen Fall der Nicht-Isotonie gilt $dP_h = dP_s$ (P_s = scheinbarer osmotischer Druck). Hiermit kann der innere (intrinsic) osmotische Druck P_i definiert werden:

$$(2.39) \quad dP_i = dP_s - dP_{el}$$

Danach kann der innere osmotische Druck in einer Membran bestimmt werden, indem von dem im stationären Zustand gemessenen hydrostatischen Druckterm der elektroosmotische Druck abgezogen wird.

2.6.2 Erstes osmotisches Dilemma

Der im Innern einer Ionenaustauschermembran herrschende Druck dP_i ist nach experimentellen Feststellungen i.a. kleiner

als die osmotische Druckdifferenz dP_{os} der an der Membran angrenzenden Lösungen. Hieraus folgt wegen Gl. (2.34) und (2.39)

$$(2.40) \quad d\mu_L^o > d\bar{\mu}_L^o$$

$\bar{\mu}_L^o$ stellt das den Druck dP_i erzeugende chemische Potential des Wassers im Innern der Membran dar.

Diese Beziehung steht jedoch im Widerspruch zur GIBBS'schen Grenzbedingung, wonach das chemische Potential am Rand stetig in die Membran übergehen sollte, d.h.

$d\mu_L^o = d\bar{\mu}_L^o$ gelten muß.

2.6.3 Vernetzungsdruck und DONNAN-Gleichgewicht

Eine vernetzte Membran nimmt solange Wasser auf, bis ihre Wasseraktivität ebenso groß ist wie die der umgebenden Lösung. Durch die eindringenden Partikel wird das Netzwerk gedehnt und damit ein Vernetzungsdruck aufgebaut, der entgegengesetzt dem Quellungsdruck P_q ist

$$(2.41) \quad dP_q = - dP_c$$

Wir können daher entsprechend Gl. (2.37) schreiben:

$$(2.42) \quad d\mu_L^o = d(\bar{\mu}_L^o + V_L P_q)$$

Im allgemeinen Fall einer wässrigen Elektrolytlösung werden außer den Wasserpartikeln auch DONNAN-Ionen in den Austauscher hineindiffundieren. Die GIBBS-DUHEM-Gleichung lautet daher entsprechend Gl. (2.34)

$$(2.43) \quad \sum_{i=1}^N (c_{iD} d\mu_{iD} + c_{iF} d\mu_{iF}) + c_L d(\bar{\mu}_L^O + V_L P_q) = dP_q$$

(i, iD, iF: Indizes für Kationen, DONNAN-Kationen und Haftstellenionen). Unter der Annahme einer starren Matrix ist $\text{grad} c_{iF} = 0$ und damit $\text{grad} \mu_{iF} = d\mu_{iF}/dc_{iF} \text{ grad} c_{iF} = 0$. Beachten wir ferner die Relationen $c_L V_L \approx 1$ und $P_q dV_L = 0$, ergibt sich aus Gl. (2.43)

$$(2.44) \quad c_L d\bar{\mu}_L^O = - \sum_{i=1}^N c_{iD} d\mu_{iD}$$

Mit dieser Beziehung gehen wir in Gl. (2.42) ein und erhalten nach Multiplikation mit c_L und Gradientenbildung

$$(2.45) \quad c_L \text{grad} \mu_L^O = - \sum_{i=1}^N c_{iD} \text{grad} \mu_{iD} + \text{grad} P_q$$

Diese Formel zeigt, daß der Gradient des chemischen Potentials im Innern einer Membran in zwei Anteile zerfällt. Der eine rührt vom Quellungsdruck P_q her und der andere von einer inneren osmotischen Druckdifferenz, die durch den Gradienten der DONNAN-Ionen dargestellt wird.

2.6.4 Zweites osmotisches Dilemma

Ein wichtiges Resultat der vorangegangenen Überlegungen besteht in der Relation

$$(2.46) \quad d\mu_L^O = d\bar{\mu}_L^O + V_L dP_q$$

die anstelle der GIBBS'schen Phasenbedingung (s. Kap. 2.6.2) gelten muß und damit das erste osmotische Dilemma gegenstandslos macht.

Es ist bekannt, daß ein osmotischer Strom nicht durch den äußeren chemischen Potentialgradienten $\text{grad}\mu_L^{\circ}$ sondern durch den inneren osmotischen Druckgradienten $\text{grad}\bar{\mu}_L^{\circ} = V_L \text{grad}P_i$ verursacht wird, der gemäß Gl. (2.46) um den Beitrag $V_L dP_q$ kleiner ist als $\text{grad}\mu_L^{\circ}$. Deshalb kann der Quellungsdruckgradient $V_L \text{grad}P_q = \text{grad}\mu_L^{\circ} - \text{grad}\bar{\mu}_L^{\circ}$ nicht als Ursache eines Wasserstromes angesehen werden. Dies steht im Widerspruch dazu, daß gemäß Gl. (2.37) das chemische Potential μ_L ein beliebiges Druckglied enthält, das auch durch den Quellungsdruck dargestellt werden kann.

Zur Lösung dieses Problems müssen wir den Weg über die allgemeinen Transportgleichungen gehen.

2.7 Transportgleichungen

2.7.1 Vollständige Transformation von ROUTH

Mit Hilfe der Transformation von ROUTH können die Zwangskräfte in den LAGRANGE'schen Ansatz einbezogen werden. Dazu brauchen wir nur die in Kap. 2.3.5 eingeführten Konstanten π_i° bzw. die ihnen zugeordneten Potentialgradienten (s. Gl. (2.26)) als Aktions- bzw. Zwangskräfte auffassen. Fügen wir noch den elektrischen Potentialgradienten $\text{grad}\phi$ und den Druckgradienten $\text{grad}P_c$ hinzu, erhalten wir entsprechend Gl. (2.23) den ROUTH'schen Integranden des vollständigen Variationsproblems.

$$\begin{aligned}
 f = & \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{R_{iD}}{c_{iD}} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right)^2 + \frac{R_{iF}}{c_{iF}} \left(\frac{\dot{n}_{iF}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right)^2 \right] + \\
 (2.47) \quad & + \sum_{i \neq j}^N (\alpha_{iD} \text{grad} \varphi + \beta_{iD} \text{grad} P_C + \gamma_{iD} \text{grad} \mu_{iD}) \dot{n}_{iD} + \\
 & + \sum_{i \neq j}^N (\alpha_{iF} \text{grad} \varphi + \beta_{iF} \text{grad} P_C + \gamma_{iF} \text{grad} \mu_{iF}) \dot{n}_{iF}
 \end{aligned}$$

Die hier noch auftretenden LAGRANGE'schen Multiplikatoren α, β, γ werden weiter unten bestimmt.

2.7.2 Extremalbedingungen und Kräfteschema

Zur Ermittlung der Extremalen wird wie in Kap. 2.3.3 verfahren. Nach Anwendung der EULER'schen Operation

$f_{\dot{n}_{iF}} = f_{\dot{n}_{iD}} = f_{\dot{n}_L} = 0$ erhalten wir

$$\begin{aligned}
 (2.48) \quad R_{iD} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right) &= - \frac{c_{iD} q}{2} (\alpha_{iD} \text{grad} \varphi + \beta_{iD} \text{grad} P_C + \gamma_{iD} \text{grad} \mu_{iD}) \\
 & \quad (i = 1, 2, \dots, N) \\
 R_{iF} \left(\frac{\dot{n}_{iF}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right) &= - \frac{c_{iF} q}{2} (\alpha_{iF} \text{grad} \varphi + \beta_{iF} \text{grad} P_C + \gamma_{iF} \text{grad} \mu_{iF}) \\
 - \sum_{i \neq j}^N R_{iD} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right) - \sum_{i \neq j}^N R_{iF} \left(\frac{\dot{n}_{iF}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right) &= \\
 &= - \frac{c_L q}{2} (\alpha_L \text{grad} \varphi + \beta_L \text{grad} P_C + \gamma_L \text{grad} \mu_L)
 \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen $\alpha_{iD} = \alpha_i - \alpha_D, \alpha_{iF} = \alpha_i - \alpha_F, \alpha_{LF} = \alpha_L$
(entsprechend für β, γ und μ_L).

Die Summe der letzten Zeile in Gl. (2.48) ist ersichtlich gleich der Summe aller 2N darüber stehenden Zeilen. Die Terme in diesem Gleichungssystem stellen spezifische Kräfte dar, so daß es als Kräfteschema bezeichnet werden kann. Es verschwinden sowohl die links stehenden Dissipationskräfte als auch die rechts stehenden Aktions- und Reaktionskräfte (Zwangskräfte). Diese stellen die *erste Ortsableitung* von Potentialfunktionen dar. Gemäß der WEIERSTRASS'schen Exzeßfunktion müssen nämlich im Falle der Extremalen alle höheren Ableitungen dieser Funktionen verschwinden.

2.7.3 Bestimmung der LAGRANGE-Multiplikatoren

Die Bedeutung der LAGRANGE-Multiplikatoren geht aus der Betrachtung folgender Fallunterscheidungen hervor.

2.7.3.1 Freie neutrale Teilchen in einer Lösung

Es gilt: $\text{grad}\mu_{iD} \neq 0$, $\text{grad}\mu_{iF} = \text{grad}\varphi = \text{grad}P_c = 0$
 (μ_{iD} = chemisches Potential der neutralen Teilchen)

Wird der Ionenstrom relativ zum Wasserstrom betrachtet, können wir $j_L = 0$ annehmen. Falls noch $\gamma_{1D} = \gamma_{2D} = \dots \gamma_{ND} = \gamma_{LD} = \gamma_L$ und

$$(2.49) \quad \frac{q_i}{2} \gamma_{iD} = 1 \quad (i = 1, 2 \dots N, L)$$

gesetzt wird, folgt aus Gl. (2.48) wegen $c_{iD} \text{grad}\mu_{iD} = RT \text{grad}c_{iD}$ das erste FICK'sche Gesetz mit dem Diffusionskoeffizienten $D_{iD} = RT/R_{iD}$. Die obigen Bedingungen drücken

die kolligativen Eigenschaften einer Lösung aus.

2.7.3.2 Freie Ionen in einer Lösung

Es gilt: $\text{grad}\mu_{iD} \neq 0$, $\text{grad}\varphi \neq 0$, $\text{grad}\mu_{iF} = \text{grad}\mu_L = \text{grad}P_C = j_L = 0$. Fassen wir die Potentiale μ_{iD} und φ zum elektrochemischen Potential $\mu_{iD} + z_i F \varphi$ (bzw. $\mu_{iF} + z_i F \varphi$) zusammen, folgt

$$(2.50) \quad \alpha_i q = 2 z_i F \quad (i = 1, 2, \dots, N, D, F)$$

(z_i = Ladungszahl, F = FARADAY-Konstante)

Wegen der elektrischen Neutralität der Wasserteilchen gilt

$$(2.51) \quad \alpha_L = 0$$

2.7.3.3 DONNAN- und Gegenionen in einer Membran

a) Der isotone Fall

Es gilt: $\text{grad}\mu_{iD} \neq 0$, $\text{grad}\mu_{iF} \neq 0$, $\text{grad}\varphi \neq 0$, $\text{grad}\mu_L = \text{grad}P_C = j_L = 0$

Verwenden wir die elektrochemischen Potentiale und beschränken uns auf einwertige Ionen, folgt aus Gl. (2.48) nach Fortlassen der letzten Zeile

$$(2.52) \quad R_{iD} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right) = - c_{iD} ((1-1) F \text{grad}\varphi + \text{grad}\mu_{iD})$$

$$(i = 1 \dots N)$$

$$R_{iF} \left(\frac{\dot{n}_{iF}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right) = - c_{iF} ((1-1) F \text{grad}\varphi + \text{grad}\mu_{iF})$$

Wird die Membran als Bezugssystem gewählt, muß der Wasserstrom j_L relativ zur Membran bestimmt werden. Im Fall der isotonen Osmose wird der Wasserstrom durch die Reibungswechselwirkung zwischen den Ionen und den Teilchen des Lösungsmittels hervorgerufen. Zur Bestimmung von j_L setzen wir gemäß Gl. (2.51) $\alpha_L = 0$ und wegen des Fehlens eines Druck- und des Potentialgradienten $\text{grad} \mu_L$ auch $\beta_L = \gamma_L = 0$. Dann wenden wir auf Gl. (2.47) den EULER'schen Satz über homogene Funktionen an. Die Dissipationskräfte der Ionen werden gemäß den ersten zwei Zeilen von Gl. (2.48) durch die rechts stehenden Potentialfunktionen ersetzt, d.h., daß die Ionenströme durch ihre Randbedingungen festgelegt werden. Nach Anwendung der EULER'schen Beziehung $f_{\dot{n}_L} = 0$ folgt

$$(2.53) \quad \frac{j_L}{c_L} \sum_{i=1}^N (c_{iD} R_{iD} + c_{iF} R_{iF}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (j_{iD} R_{iD} + j_{iF} R_{iF})$$

Zur Realisation der Bedingung $j_F = 0$ ist die Einführung einer Zwangskraft erforderlich, die zwischen dem Festion und der Membranmatrix wirkt. Diese Kraft wird wegen $\text{grad} \mu_F = 0$ durch ein elektrisches Feld gemäß Gl.

$$(2.54) \quad j_F \sum_{i=1}^N R_{iF} = \sum_{i=1}^N c_{iF} F \text{ grad } \varphi; \quad (c_F = \sum_{i=1}^N c_{iF})$$

realisiert. Wird die Zwangsbedingung gemäß Gl. (2.54) zu Gl. (2.52) addiert, liefert dies nach Summation aller Zeilen unter Beachtung von $\sum_{i=1}^N j_{iF} = \sum_{i=1}^N j_i + j_F$ die Beziehung

$$(2.55) \quad -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} (j_{iD} R_{iD} + j_{iF} R_{iF}) = c_F F \text{ grad } \varphi$$

Dies ist die Gleichung für das elektroosmotische Potential.

Für das Kräftegleichgewicht erhalten wir schließlich

(2.56)

$$R_{iD} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right) = - c_{iD} \operatorname{grad} \mu_{iD}$$

(i = 1...N)

$$R_{iF} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right) = c_{iF} F \operatorname{grad} \varphi - c_{iF} \operatorname{grad} \mu_{iF}$$

$$- \sum_{i=1}^N R_{iD} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right) - \sum_{i=1}^N R_{iF} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right) = - c_F F \operatorname{grad} \varphi$$

Die letzte Zeile ergibt sich, indem $\sum_{i=1}^N (j_{iD} R_{iD} + j_{iF} R_{iF})$ beiderseits zu Gl. (2.53) addiert und noch Gl. (2.55) berücksichtigt wird.

Nach Summation aller Zeilen von Gl. (2.56) erhalten wir die GIBBS-DUHEM-Gleichung. Damit wird das Verschwinden der Kräftesumme in obigem Gleichungssystem ersichtlich.

β) Hydrostatische Druckdifferenz

Es gilt: $\operatorname{grad} \mu_{iD} \neq 0$, $\operatorname{grad} \mu_{iF} \neq 0$, $\operatorname{grad} P_C \neq 0$, $\operatorname{grad} \mu_L = j_L = 0$

Tritt noch ein hydrostatisches Druckgefälle dP_h hinzu, impliziert dies in einem vernetzten Austauscher die Zwangskraft $dP_C = - dP_h$, die auf die Gegenionen gemäß Gl.

$$(2.57) \quad - \frac{1}{2} c_{iF} q \beta_{iF} \operatorname{grad} P_C = \frac{c_{iF}}{c_F} \operatorname{grad} P_h \quad (i=1, 2, \dots, N, L)$$

wirkt. Hieraus folgt

$$(2.58) \quad \beta_{iF} q = \frac{2}{c_F} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Da die Zwangskraft nur auf die Haftstelle und nicht auf die DONNAN-Ionen wirkt, gilt

$$(2.59) \quad \beta_{iD} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Die Druckdifferenz impliziert ferner einen hydrodynamischen Strom, so daß wir

$$(2.60) \quad q \, c_L \, \gamma_L \, \text{grad} \mu_L = 2 \, \text{grad} P_h$$

setzen können.

γ) Der nicht-isotone Fall

Es gilt: $\text{grad} \mu_{iD} \neq 0$, $\text{grad} \mu_{iF} \neq 0$, $\text{grad} \mu_L \neq 0$, $\text{grad} P_c \neq 0$, $j_L = 0$

Ein Gefälle des chemischen Potentials $d\mu_L$ erzeugt im Austauscher einen Quellungsdruck dP_q , der entgegengesetzt dem Vernetzungsdruck wirkt. Wegen $dP_c = -dP_q$ setzen wir

$$(2.61) \quad \frac{1}{2} q \, c_L \, \beta_L \, \text{grad} P_c = - \text{grad} P_q$$

2.7.4 Das vollständige Stromschema

Nach der Bestimmung der LAGRANGE'schen Multiplikatoren erhalten wir das vollständige Stromschema, wenn die Bedingungen Gl. (2.49)...(2.51), (2.58)...(2.61) in Gl. (2.48) eingesetzt werden.

Wird noch $- j_{F_i} R_{iF} = c_{iF} F \text{ grad} \varphi$ ($i = 1, 2, \dots, N$)

u. ($\sum_{i=1}^N j_{F_i} = j_F$) die Abkürzung $j_{iF} = j_i + j_{F_i}$ berücksichtigt, folgt bei Beschränkung auf einwertige Ionen das vollständige Stromschema

(2.62)

$$R_{iD} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right) = - c_{iD} \text{ grad} \mu_{iD} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$R_{iF} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right) = - c_{iF} F \text{ grad} \varphi - c_{iF} \text{ grad} (\mu_{iF} - P_h / c_F)$$

$$\begin{aligned} - \sum_{i=1}^N R_{iD} \left(\frac{\dot{n}_{iD}}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iD}}{c_L} \right) - \sum_{i=1}^N R_{iF} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_{iF}}{c_L} \right) &= \\ &= \sum_{i=1}^N c_{iF} F \text{ grad} \varphi - c_L \text{ grad} (\mu_L^O + V_L P_h) + \text{grad} P_q \end{aligned}$$

Nach der Summation aller Zeilen erhalten wir unter Beachtung von Gl. (2.42) die GIBBS-DUHEM-Gleichung für das Innere der Membran

$$\begin{aligned} (2.63) \quad \sum_{i=1}^N c_{iD} \text{ grad} \mu_{iD} + \sum_{i=1}^N c_{iF} \text{ grad} \mu_{iF} + c_L \text{ grad} (\mu_L^O + V_L P_q) \\ = \text{grad} P_q \end{aligned}$$

2.7.5 Der innere osmotische Druck P_i

Der i n n e r e o s m o t i s c h e D r u c k ist als derjenige h y d r o s t a t i s c h e D r u c k definiert, der bei Abwesenheit eines elektroosmotischen Druckes bzw. beim Verschwinden des elektrischen Feldes gemäß Gl. (2.55) auftritt. Dieser Fall ist realisiert, wenn in Gl. (2.62)

$j_i = 0$ gesetzt wird. Beschränken wir uns auf den stationären Fall mit $j_L = 0$ und auf ideale Lösungen ($\mu_i = RT \ln c_i + \text{konst.}$), gilt nach Berücksichtigung von Gl. (2.45)

$$(2.64) \quad \text{grad} P_i = \text{grad} P_h = RT \sum_{i=1}^N \text{grad} c_{iD}$$

Diese Gleichung besagt, daß die innere osmotische Druckdifferenz in einer permeablen Membran durch den Gradienten der DONNAN-Ionen gegeben ist.

Damit verliert auch das zweite osmotische Dilemma seine Gültigkeit, das durch die Vernachlässigung des vom Netzwerk herrührenden "stress" dP_c bedingt war.

2.7.6 Anschauliche Deutung von P_i

Wir stellen uns irgendeine 'inaktive' Membran vor, an die zwei Lösungen mit der Konzentrationsdifferenz dc angrenzen. Liegt keine Wechselwirkung zwischen der Membran und dem Gelösten vor, stellt sich im Innern der Membran das normale durch die angrenzenden Lösungen bedingte Konzentrationsgefälle ein.

Werden die im Innern befindlichen Partikel durch gleichmäßig verteilte Haftstellen eingefangen, bedeutet dies ein Verschwinden der entsprechenden Gefällsfunktion⁺⁾ , d.h. $\text{grad} c = 0$. Wegen des DONNAN-Gleichgewichtes befinden sich

+) Unter der Gefällsfunktion verstehen wir den Konzentrationsgradienten dc/dx längs der Extremalen.

jedoch noch freie, nicht an Haftstellen gebundene Partikel in der Membran, denen ebenfalls eine Gefällsfunktion zugeordnet werden kann. Im Unterschied zum vorhergehenden Fall ist diese Gefällsfunktion ungleich Null und stellt damit die Ursache einer nicht verschwindenden osmotischen Differenz dar.

2.8 Das spezielle Gleichungssystem

Beschränken wir uns für die nachfolgenden Betrachtungen auf den isotonen Ionenaustausch zweier einwertiger Ionen, muß noch die Zwangsbedingung

$$(2.65) \quad j_1 + j_2 = 0$$

berücksichtigt werden. Bei kleinen Aussenkonzentrationen ist die DONNAN-Ionenkonzentration im Innern des Austauschers klein und kann daher vernachlässigt werden. In den entsprechenden Gleichungen ist damit $j_{iD} = 0 = c_{iD}$ zu setzen. Ferner sollen die Aussenlösungen unter keinem hydrostatischen Druck stehen. Ersetzen wir in der letzten Zeile von Gl. (2.62) das elektroosmotische Potential durch Gl. (2.55) unter Beachtung von $P_q = P_h$, folgt aus den obigen Betrachtungen

$$(2.66) \quad \frac{\dot{n}_L}{q} = \frac{c_L}{2q} \frac{\sum_{i=1,2} \dot{n}_i R_{iF}}{\sum_{i=1,2} c_{iF} R_{iF}} - \frac{c_L^2}{\sum_{i=1,2} c_{iF} R_{iF}} \text{grad} \mu_L^o$$

Das aus $2N+1$ Gleichungen bestehende Gleichungssystem (2.62) enthält für $N=2$ bei Abwesenheit von DONNAN-Ionen nur

drei Gleichungen. Wir ersetzen in den ersten beiden dieser restlichen drei Gleichungen das elektroosmotische Potential durch Gl. (2.55) und den Wasserstrom durch Gl. (2.66), dividieren beide Gleichungen durch c_i ($i=1,2$) und ziehen sie voneinander ab. Wird noch Gl. (2.65) beachtet, folgt hieraus die Stromgleichung

$$(2.67) \quad j_1 = \frac{-1}{a_1+a_2} (\text{grad}\mu_1 - \text{grad}\mu_2 + \frac{R_1-R_2}{R_1c_1+R_2c_2} c_L \text{grad}\mu_L^o)$$

mit der Abkürzung

$$a_i = \frac{R_i}{c_i} + (-1)^i \frac{R_i}{2} \sum_{i=1,2} \frac{R_1-R_2}{c_i R_{iF}} \quad (i=1,2)$$

Eine andere Form der Stromgleichungen erhalten wir, wenn die Ionenströme in Gl. (2.66) durch Gl. (2.67) und Gl. (2.65) ersetzt werden. Dies ergibt

$$(2.68) \quad j_L = - \frac{1}{2} \frac{1}{a_1+a_2} \frac{R_1-R_2}{R_1c_1+R_2c_2} c_L (\text{grad}\mu_1 - \text{grad}\mu_2) - \frac{c_L^2}{R_1c_1+R_2c_2} \text{grad}\mu_L^o$$

Die Gleichungen (2.67) und (2.68) stellen die gesuchten Stromgleichungen dar und bilden den Ausgangspunkt für die Ableitung von Differentialgleichungen, die die Kopplung von Partikelströmen beschreiben.

3. Die Quellen- und Kopplungsgleichungen

Unter den Quellengleichungen wollen wir die aus den Stromgleichungen abzuleitenden Differentialgleichungen verstehen; die Kopplungsgleichungen sind die Lösungsgleichungen dieser DGLn. Zur Herleitung der Quellengleichungen muß ein Teil unserer in Kap. 6 aufgeführten experimentellen Ergebnisse bereits an dieser Stelle erwähnt werden.

3.1. Quellengleichungen mittels phänomenologischer Beziehung

Beim Ionenaustausch kann auch im isotonen Fall eine Änderung der Wasseraktivität im Innern der Austauscher beobachtet werden, da mit der Änderung der ionischen Zusammensetzung das Wassersorptionsvermögen verändert wird. Verringert sich das Sorptionsvermögen, führt das desorbierte Wasser zu einer Druckerhöhung und damit zu einem Druckgefälle nach außen. Umgekehrt bewirkt eine Vergrößerung des Sorptionsvermögens eine Druckverminderung im Innern des Austauschers. Da der Ionenaustauscher je nach seiner ionischen Beladung unterschiedlich viel Wasser aufnehmen bzw. abgeben kann, liegt physikalisch eine Quelle bzw. Senke vor, je nachdem ob der Austauscher Wasser abgibt oder aufnimmt.

Die Druckänderung im Innern des Austauschers führt zu einer Änderung der Wasseraktivität a_w , die als Funktion der Molzahl n des aufgenommenen Wassers bei variablem Molenbruch bestimmt werden kann (s. Kap. 6.3 und 6.5). Danach ist der $\ln a_w$ als lineare Funktion der Molalität m darstellbar. Es

gilt daher die phänomenologische Beziehung

$$(3.1) \quad m(c_L) = A \ln a_w + B(\gamma_1)$$

A und B sind phänomenologische Koeffizienten mit der Dimension einer Molalität. Ferner ist zu beachten, daß die Molalität m als Funktion von c_L aufgefaßt werden kann und die Größe B als Funktion des Molenbruches $\gamma_1 = c_1/(c_1+c_2)$ bzw. der Konzentration c_1 . Somit gilt

$$(3.2) \quad \mu_L^0 = RT \ln a_w = RT \left(\frac{m(c_L)}{A} - \frac{B(c_1)}{A} \right)$$

Setzen wir diese Beziehung in Gl. (2.66) unter Beachtung von $j_1 = -j_2$ ein, ergibt sich mit $R_{iF} = R_i$ und $c_{iF} = c_i$

$$(3.3) \quad j_L = \frac{c_L}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} j_1 - \frac{1}{A} \frac{RT c_L^2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \text{grad}(m - B)$$

Der Gradient wird ersetzt durch

$$(3.4) \quad \text{grad}(m - B) = \frac{\partial m}{\partial c_L} \frac{\partial c_L}{\partial x} - \frac{\partial B}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial x}$$

Zur Abkürzung schreiben wir

$$(3.5) \quad a = \frac{1}{2} c_L \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \quad c = \frac{-1}{A} \frac{RT c_L^2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \frac{\partial B}{\partial c_1}$$

$$b = - \frac{1}{A} \frac{RT c_L^2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \frac{\partial m}{\partial c_L} = \frac{-c_L^2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \frac{\partial \mu_L^0}{\partial c_L}$$

und erhalten

$$(3.6) \quad j_L - a j_1 = b \frac{\partial c_L}{\partial x} - c \frac{\partial c_1}{\partial x}$$

Die Stromgleichung (3.6) entspricht dem ersten FICK'schen Gesetz. Wird hierauf der GAUSS'sche Satz angewendet, erhalten wir eine Beziehung, die dem zweiten FICK'schen Gesetz entspricht. Bilden wir die Divergenz von Gl. (3.6), ergibt sich für die linke Seite

$$(3.7) \quad \operatorname{div} j_L - a \operatorname{div} j_1 = \frac{\partial c_L}{\partial t} - a \frac{\partial c_1}{\partial t}$$

und für die rechte Seite

$$(3.8) \quad \operatorname{div} \left(b \frac{\partial c_L}{\partial x} - c \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) = b \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} - c \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}$$

Der Vergleich von Gl. (3.7) und (3.8) liefert

$$(3.9) \quad \frac{\partial c_L}{\partial t} - b \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} = a \frac{\partial c_1}{\partial t} - c \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}$$

Diese Quellengleichung stellt die DGl des gekoppelten Systems dar. Es handelt sich um eine lineare, partielle DGl zweiter Ordnung bezüglich der Ortsvariablen x . Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir schreiben

$$(3.10) \quad c_L = u(x,t) ; c_1 = v(x,t)$$

Ferner sollen die Ableitungen der Funktionen nach x bzw. t durch Indizes gekennzeichnet werden. Anstelle von Gl. (3.9) können wir nunmehr schreiben

$$(3.11) \quad u_t - b u_{xx} = a v_t - c v_{xx}$$

Es ergeben sich hieraus zwei Spezialfälle.

a) Der Osmosefall

Es gilt: $\partial B / \partial c_1 = 0$

Wir erhalten aus Gl. (3.11) wegen $c = 0$

$$(3.12) \quad b u_{xx} = u_t - a v_t$$

b) Osmotischer Fall

Es gilt: $R_1 = R_2$

Wir erhalten wegen $a = 0$

$$(3.13) \quad b u_{xx} - c v_{xx} = u_t$$

3.2 Lösungsverfahren

Die DGLn (3.12) und (3.13) unterscheiden sich von dem zweiten FICK'schen Gesetz in dem Glied $a v_t$ bzw. $c v_{xx}$, weswegen diese Gleichungen inhomogen sind. Die Lösung erfolgt in zwei Schritten.

Der eine Schritt besteht darin, die zwei Lösungsfunktionen u und v der Gl. (3.12) zu suchen. Da nur eine DGL vorliegt, wird eine zweite Bedingung für eine der zwei Funktionen u und v benötigt. Es liegt nahe, die Funktion v als Lösung des ungekoppelten Systems anzunehmen, das durch die DGL

$$(3.14) \quad b v_{xx} = a v_t$$

beschrieben wird. Die Richtigkeit dieser Annahme finden wir durch die Lösung bestätigt (s. Gl. (3.29)).

Als zweite Teilaufgabe muß die allgemeine Lösungsfunktion einer DGl des Typs der Gl. (3.12) gesucht werden. Es bietet sich die Methode der LAPLACE-Transformation an.

3.2.1 Definition der LAPLACE-Transformation /13/

$f(t)$ sei eine für $t > 0$ definierte, stetige und differenzierbare Funktion. Jedem $f(t)$ ist durch folgende Relation

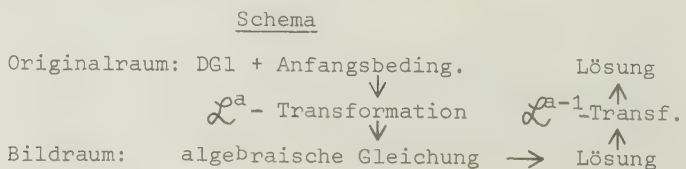
$$(3.15) \quad F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt$$

die Funktion $F(s)$ mit $s = (x+iy)$ zugeordnet. Die durch diese Beziehung definierte Zuordnung heißt LAPLACE-Transformation. $f(t)$ wird auch Originalfunktion genannt, $F(s)$ ist die zugehörige Bildfunktion. Der durch obige Formel gegebene Zusammenhang zwischen Original- und Bildfunktion wird durch Gl.

$$(3.16) \quad F(s) = \mathcal{L}^a\{f(t)\}$$

beschrieben.

Die Bedeutung der LAPLACE-Transformation liegt darin, daß sie die Funktionen des Originalraumes und die in ihnen auszuführenden Operationen in den Bildraum überführt, wo sie sich wesentlich leichter lösen lassen. Die Lösungsmethode läßt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



3.2.2 Anwendung der LAPLACE-Transformation

Wir wenden die LAPLACE-Transformation (s. Tab. 1) zuerst auf die DGL (3.12) an. Zur Festlegung der Anfangs- und Randbedingungen ist es erforderlich, das vorliegende physikalische Problem zu erläutern. Wir betrachten die Diffusion von Ionen und Wasser in einer Ionenaustauschermembran der Dicke 1. Die Membran sei links von einem unendlich groß gedachten Behälter mit der Wasserkonzentration u_f und der Ionenkonzentration v_f begrenzt. Die entsprechenden Verhältnisse auf der rechten Seite werden mit u_i und v_i gekennzeichnet.

Es gelten folgende Bedingungen:

<u>Anfangsbedingungen</u>		<u>Randbedingungen</u>	
$t = 0$	$u = u_i$	$x = 0$	$u = u_f$
$x > 0$	$v = v_i$	$t > 0$	$v = v_f$
		$x = 1$	$u = u_i$
		$t > 0$	$v = v_i$

Zuerst wird die DGL (3.12) vom Originalbereich in den Bildbereich transformiert. Es gelten die Transformationsgleichungen

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}^a \left\{ \frac{\partial u}{\partial t} \right\} &= s U - u(x, +0) = s U - u_i \\
 \mathcal{L}^a \left\{ \frac{\partial v}{\partial t} \right\} &= s V - v(x, +0) = s V - v_i \\
 \mathcal{L}^a \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right\} &= b \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \quad \mathcal{L}^a \{u\} = b \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

Die Gl. (3.12) entsprechende Bildgleichung lautet

$$(3.18) \quad b \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = s U - u_i - as V + a v_i$$

Nach Division durch b erhält man mit den Abkürzungen

$$(3.19) \quad \alpha = s/b, \quad \beta = u_i/b, \quad \gamma = as/b, \quad \delta = av_i/b$$

aus Gl. (3.18)

$$(3.20) \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \alpha U - \beta - \gamma V + \delta$$

Um diese gewöhnliche, lineare DGl zweiter Ordnung zu lösen, ist eine weitere $\mathcal{L}^a$ -Transformation durchzuführen.

Der besseren Übersicht halber soll für diese Überlegungen

$U = f$, $V = g$, $x = t$ gesetzt werden.

Aus Gl.(3.20) erhalten wir

$$(3.21) \quad \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \alpha f - \beta - \gamma g + \delta$$

Die Transformation dieser Gleichung in den zugehörigen Bildraum liefert

$$(3.22) \quad s^2 F(s) - sf(+0) - f'(+0) = \alpha F - \beta/s - \gamma G + \delta/s$$

Dabei gelten die Randbedingungen $f'(+0) = 0$ und

$f(+0) = u_F/s = \xi$. Somit erhalten wir aus Gl. (3.22)

$$(3.23) \quad s^2 F - s \xi - \alpha F + \beta/s = -\gamma G + \delta/s$$

Dies ist nun eine Gleichung zur Bestimmung der zwei unbekannten Funktionen F und G . Eine zweite Gleichung er-

halten wir aus Gl. (3.14). Dies liefert für die Bildfunktion

$$(3.24) \quad g = v \operatorname{ch} \sqrt{\varepsilon} t - \frac{q}{\varepsilon} (\operatorname{ch} \sqrt{\varepsilon} t - 1)$$

mit

$$v = v_f/s, \quad \varepsilon = as/b \text{ und } q = av_i/b$$

Mit diesem Ansatz für g erhält man aus Gl. (3.23)

$$(3.25) \quad F(s) = \frac{s}{s^2 - \alpha} - \frac{\beta}{s(s^2 - \alpha)} - \frac{\gamma v s}{(s^2 - \alpha)(s^2 - \varepsilon)} \\ - \frac{\gamma q}{s(s^2 - \alpha)(s^2 - \varepsilon)} + \frac{\delta}{s(s^2 - \alpha)}$$

Die Tabelle für die LAPLACE-Transformation (s. Tab. 1) liefert die zugehörigen Originalfunktionen und für f den folgenden Ausdruck

$$(3.26) \quad f(t) = \zeta \operatorname{ch} \sqrt{\alpha} t - \frac{\beta}{\alpha} (\operatorname{ch} \sqrt{\alpha} t - 1) - \gamma v \frac{\operatorname{ch} \sqrt{\alpha} t - \operatorname{ch} \sqrt{\varepsilon} t}{\alpha - \varepsilon} \\ + \frac{\gamma q}{\alpha \varepsilon} \left(1 + \frac{\varepsilon \operatorname{ch} \sqrt{\alpha} t - \alpha \operatorname{ch} \sqrt{\varepsilon} t}{\alpha - \varepsilon} \right) + \frac{\delta}{\alpha} (\operatorname{ch} \sqrt{\alpha} t - 1)$$

Die Lösungsgesamtheit ist durch Gl. (3.24) und (3.26) gegeben. Schreiben wir wieder U und V für f und g sowie x für t , wird die Lösung von Gl. (3.18)

$$(3.27) \quad U(x, s) = \operatorname{ch} \sqrt{s/b} x \left(\frac{u_f}{s} - \frac{u_i}{s} - \frac{a}{1-a} \frac{v_f}{s} + \frac{a}{1-a} \frac{v_i}{s} \right) \\ + \operatorname{ch} \sqrt{as/b} x \left(\frac{v_f}{s} - \frac{v_i}{s} \right) \frac{a}{1-a} + \frac{u_i}{s}$$

$$(3.28) \quad V(x,s) = \frac{V_f}{s} \operatorname{ch} \sqrt{as/b} x - \frac{V_i}{s} (\operatorname{ch} \sqrt{as/b} x - 1)$$

Wie sich zeigen läßt, wird Gl. (3.18) auch befriedigt, wenn anstelle der Cosinushyperbolicus-Funktion Exponentialfunktionen verwendet werden, z.B. $\exp(-\sqrt{s/b} x)$ bzw. $\exp(-\sqrt{as/b} x)$. In Gl. (3.27) und (3.28) sind dann die ch-Funktionen durch die entsprechenden exp-Funktionen zu ersetzen.

Das ursprüngliche Problem, eine Lösung der DGl (3.12) zu suchen, besteht darin, die Originalfunktionen von Gl.(3.27) und (3.28) zu ermitteln. Dieses Gleichungssystem stellt eine partikuläre Lösung von Gl. (3.18) dar. Man sucht daher üblicherweise zuerst die zugehörige allgemeine Lösung und anschließend durch inverse Transformation die Originalfunktion. Anstelle dieses zeitaufwendigen Verfahrens bestimmen wir die Originalfunktionen der Gl.(3.27) und (3.28) und besitzen damit eine partikuläre Lösung der DGl (3.12). Da nun aber die allgemeine Lösung von Gl. (3.28) bekannt ist, kann mit ihrer Hilfe die allgemeine Lösung der Originalfunktion von $U(x,t)$ konstruiert werden.

3.2.3 Kopplungsgleichungen

Zur Festlegung der Anfangs- und Randbedingungen beschränken wir uns auf den einfachsten Fall der Diffusion durch eine Membran der Dicke l . Es gilt:

Anfangsbedingungen

$$t = 0 \quad v = v_i = \text{konst.}$$

$$x > 0 \quad u = u_i = \text{konst.}$$

Randbedingungen

$$x = 0 \quad u = 0$$

$$t > 0 \quad v = 0$$

$$x = 1 \quad u = 0$$

$$t > 0 \quad v = 0$$

Die zwei Funktionen, die diesen Bedingungen sowie der DGl (3.12) genügen, stellen die gesuchten Kopplungsgleichungen dar. Sie lauten

$$(3.29) \quad u(x,t) = (u_i - \frac{a}{1-a} v_i) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 b t}{1^2}} \\ + \frac{a}{1-a} v_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 b t}{a 1^2}} \\ v(x,t) = v_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 b t}{a 1^2}}$$

Analog zu dem oben beschriebenen Verfahren, die DGl für den Osmosefall (s. Gl. 3.12) zu lösen, kann auch die DGl des osmotischen Falles, Gl. (3.13), gelöst werden. Wir machen für die Funktion v den entsprechenden Ansatz. Die Anfangs- und Randbedingungen sollen ebenfalls die gleichen sein wie für den Osmosefall.

Die Funktionen, die sowohl die gestellten Anfangs- und Randbedingungen erfüllen als auch der DGl (3.13) genügen, lauten

(3.30)

$$u(x,t) = (u_i - \frac{c}{b-c} v_i) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 b t}{l^2}} + \frac{c}{b-c} v_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 c t}{l^2}}$$

$$v(x,t) = v_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 c t}{l^2}}$$

3.3 Quellengleichungen mittels GIBBS-DUHEM-Beziehung

3.3.1 Herleitung

Ausgangspunkt der hier darzulegenden Gedanken sind die zwei Stromgleichungen (2.67) und (2.68), in denen der $\text{grad} \mu_2$ mittels der GIBBS-DUHEM-Beziehung eliminiert werden soll. Diese lautet, wenn wir in der Gl. (2.63) das chemische Potential des Wassers im Innern der Membran mittels Gl. (2.42) durch das äußere chemische Potential μ_L^0 ersetzen, da nur dieses direkt der Messung zugänglich ist,

$$(3.31) \quad \text{grad} \mu_2 = -\frac{c_1}{c_2} \text{grad} \mu_1 - \frac{c_L}{c_2} \text{grad} (\mu_L^0 - V_L P_q)$$

μ_L^0 bedeutet das chemische Potential des Wassers im Innern des Austauschers, das um die Größe $V_L P_q$, die den Quellungsdruck P_q berücksichtigt, zu erweitern ist. Um in Gl. (3.31) den Quellungsdruckterm durch das chemische Potential μ_L^0 zu ersetzen, müssen wir die Definition für P_q verwenden. Nach Gl. (6.5) ist der Quellungsdruck durch die Differenz der chemischen Potentiale des Wassers bzw. des $\ln a_w$ gegeben, die der vernetzten und unvernetzten Form

des Austauschers zuzuordnen sind. Für die Molalität gilt Gl. (3.1). Im Falle eines unvernetzten Austauschers wird die Proportionalitätskonstante mit A_0 bezeichnet. Aus unseren Experimenten ergibt sich für das Verhältnis $A/A_0 = 1/2$, wenn A den entsprechenden Wert eines stark vernetzten Austauschers darstellt. Im Falle eines schwächer vernetzten Austauschers strebt der Quotient A/A_0 gegen 1. Hieraus folgt

$$(3.32) \quad A \ln a_w - A_0 \ln a'_w = 0$$

a_w bzw. a'_w bedeuten die Wasseraktivität der vernetzten bzw. unvernetzten Form.

Ersetzen wir den $\ln a'_w$ aus Gl. (6.5) durch Gl. (3.32), ergibt sich für den Quellungsdruck

$$(3.33) \quad P_q = \frac{RT}{V_L} \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \ln a_w = \frac{1}{V_L} A^+ \mu_L^0$$

$$\text{mit } A^+ = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right)$$

Wir setzen Gl. (3.33) in Gl. (3.31) und die hieraus resultierende Beziehung in Gl. (2.67) bzw. Gl. (2.68) ein und erhalten

$$(3.34) \quad j_1 = h' \operatorname{grad} \mu_1 - k' \operatorname{grad} \mu_L^0$$

und

$$(3.35) \quad j_L = p' \operatorname{grad} \mu_1 - r' \operatorname{grad} \mu_L^0$$

mit folgenden Koeffizienten

$$\begin{aligned}
 h' &= - \frac{1}{a_1 + a_2} \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right) \\
 k' &= \frac{c_L}{a_1 + a_2} \left(\frac{1-A^+}{c_2} + \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \right) \\
 (3.36) \quad p' &= - \frac{c_L}{2} \frac{1}{a_1 + a_2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right) \\
 r' &= \frac{c_L^2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} + \frac{c_L^2}{2c_2} \frac{1-A^+}{a_1 + a_2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2}
 \end{aligned}$$

Anwendung der Divergenz auf Gl. (3.34) und (3.35) liefert

$$(3.37) \quad \text{divgrad} \mu_1 = \text{div} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}$$

(Entsprechend für μ_L^0) mit $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} = \text{konstant}$ und

$$(3.38) \quad \text{div } j_i = \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (i = 1, L)$$

Setzen wir noch zur Abkürzung

$$\begin{aligned}
 p &= - p' \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} & r &= - r' \frac{\partial \mu_L^0}{\partial c_L} \\
 (3.39) \quad h &= h' \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} & k &= k' \frac{\partial \mu_L^0}{\partial c_L}
 \end{aligned}$$

und beachten Gl. (3.10), erhalten wir

$$(3.40) \quad h v_{xx} - k u_{xx} = v_t$$

und

$$(3.41) \quad r u_{xx} - p v_{xx} = u_t$$

Dieses Gleichungssystem besteht aus den gesuchten DGLn. Sie entsprechen formal den DGLn (3.12) und (3.13), besitzen allerdings andere Koeffizienten. Ihre Lösungen sind daher bekannt. Im Unterschied zum Gleichungssystem (3.12) und (3.13) liegen mit Gl. (3.40) und (3.41) keine Spezialfälle sondern das vollständige System der Quellengleichungen vor. Ihre Lösungsfunktionen werden in Kap. 3.3.3 angegeben.

3.3.2 Spezialfall gleicher Reibungskoeffizienten

Für den Fall gleicher Reibungskoeffizienten, d.h. bei $R_1 = R_2$, vereinfachen sich die die Kopplung zwischen Wasser- und Ionenstrom beschreibenden Gleichungen. Wir erhalten mit dieser Bedingung aus Gl. (3.3)

$$(3.42) \quad j_L = - \frac{1}{A} \frac{RT c_L^2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \text{ grad } (m - B)$$

Damit verschwindet der Anteil, den wir 'Osmose-Wasserstrom' nennen. Es bleibt der 'chemische Stromanteil'. Er entspricht dem Wasserstrom, der durch die Änderung des Sorptionsvermögens im Austauscher als Funktion der ionischen Zusammensetzung hervorgerufen wird, also durch eine Quelle oder Senke zweiter Art.

Nach Anwendung der Divergenz auf Gl. (3.42) resultiert Gl. (3.13). In Gl. (3.1) stellt der $\ln a_w$ eine Funktion von c_L und γ dar. Falls aber $\ln a_w$ unabhängig von γ ist, folgt für die Konstante $c=0$ wegen $\partial B / \partial c_1 = 0$, und es resultiert das zweite FICK'sche Gesetz für den Wasserstrom.

Die Bedingung $R_1 = R_2$ führt bei Gl. (3.40) und (3.41) sowie den darin enthaltenen Koeffizienten r , p , h und k zu folgenden Veränderungen. Für die Koeffizienten erhalten wir wegen

$$(3.43) \quad \frac{1}{a_1 + a_2} = \frac{c_1 c_2}{R_1 (c_1 + c_2)}$$

$$(3.44) \quad \begin{aligned} p &= 0 & r &= \frac{-c_L^2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \frac{\partial \mu_L^0}{\partial c_L} \\ h &= -\frac{c_1}{R_1} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} & k &= \frac{c_L}{a_1 + a_2} \frac{1-A}{c_2} \frac{\partial \mu_L^0}{\partial c_L} \end{aligned}$$

Gl. (3.41) geht über in das zweite FICK'sche Gesetz für die Diffusion des Wasserstroms $c_L = u$

$$(3.45) \quad r u_{xx} = u_t$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit Gl. (3.13) für $c = 0$, denn es gilt

$$(3.46) \quad \frac{\partial \mu_L^0}{\partial c_L} = \frac{RT}{A} \frac{\partial m}{\partial c_L} = RT \frac{\partial \ln a_w}{\partial c_L}$$

und somit folgt für die Konstante $r = b$.

Gl. (3.40) beschreibt die Kopplung des Ionenstroms mit dem Wasserstrom und kann daher Gl. (3.13) für $c \neq 0$ gegenübergestellt werden.

Zusammengefaßt ergibt sich aus der Korrespondenz der Gl. (3.13) mit dem Gleichungssystem (3.40) und (3.41) folgendes:

Gl. (3.13) beschreibt die Kopplung von Ionen- und Wasserstrom für den Fall gleicher Reibungskoeffizienten $R_1 = R_2$. Für $c = 0$ erhält man hieraus zudem das zweite FICK'sche Gesetz, das auch aus Gl. (3.41) wegen $p = 0$ hervorgeht. Die Kopplung der Partikelströme wird durch Gl. (3.40) beschrieben.

3.3.3 Kopplungsgleichungen

Analog zu Kap. 3.2 werden die Anfangs- und Randbedingungen für die DGLn (3.40) und (3.41) gewählt. Die Lösung der DGL (3.41) stellt Gl. (3.30) dar, wenn die Koeffizienten r und p an die Stelle von b und c gesetzt werden. Die Lösung der DGL (3.40) wird durch folgendes Gleichungssystem gegeben:

$$\begin{aligned}
 (3.47) \quad v(x,t) &= (v_i - \frac{k}{h-k} u_i) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 h t}{l^2}} \\
 &+ \frac{k}{h-k} u_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k t}{l^2}} \\
 u(x,t) &= u_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k t}{l^2}}
 \end{aligned}$$

Werden die DGLn (3.40) und (3.41) zu einer zusammengefaßt, so erhalten wir die DGL

$$(3.48) \quad \frac{hr-kp}{h} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{p}{h} \frac{\partial v}{\partial t}$$

und die zugehörige Lösung lautet

$$\begin{aligned}
 (3.49) \quad u(x,t) = & - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 (hr-kp)t}{l^2 h} \\
 (u_i - \frac{-p}{h+p} v_i) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e & \\
 + \frac{-p}{h+p} v_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e & - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 (hr-kp)t}{l^2 (-p)} \\
 v(x,t) = v_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e & - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 (hr-kp)t}{l^2 (-p)}
 \end{aligned}$$

3.4 Lineare Abhängigkeit und Kopplungskonstante

Es ist aus physikalischen Gründen naheliegend anzunehmen, daß der Ionen- und Wasserstrom voneinander linear abhängen. Diese Annahme ist zumindest im Bereich der isotonen Osmose, der hier Gültigkeit haben soll, erfüllt. In diesem Fall gilt

$$(3.50) \quad v = \lambda u \text{ und daher } v_i = \lambda u_i$$

Wenn diese Bedingung in Gl. (3.48) eingesetzt wird, erhalten wir

$$(3.51) \quad \frac{hr-kp}{h+\lambda p} u_{xx} = u_t$$

Die Lösung dieser DGl ist allgemein bekannt und lautet mit den gewohnten Anfangs- und Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 (3.52) \quad u(x,t) = & - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 (hr-kp)t}{l^2 (h+\lambda p)} \\
 u_i \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} e &
 \end{aligned}$$

Die zwei Gleichungen (3.50) und (3.52) sind dem Gleichungssystem (3.49) äquivalent. Zu diesem Zweck muß

$$(3.53) \quad \lambda = \frac{h+p}{-p}$$

gesetzt werden.

Damit ist auch bewiesen, daß die in Gl. (3.49) angeschriebenen Funktionen $u(x,t)$ und $v(x,t)$ voneinander linear abhängen. Entsprechendes gilt für die Gl'n (3.29), (3.30) und (3.47).

Wir definieren nun den reziproken Wert von λ als Kopplungskonstante κ , d.h. es gilt

$$(3.54) \quad \frac{1}{\lambda} = \kappa = \frac{-p}{h+p} = \frac{a}{1-a} \quad (\text{wegen Gl. (3.60)})$$

Die physikalische Bedeutung der Kopplungskonstante ist offenkundig und geht aus der Definition des Begriffes hervor.

κ enthält die die Kopplung der Partikelströme (Ionen- und Wasserstrom) bestimmenden Faktoren p und h bzw. a . Die Kopplungskonstante ist Null, wenn $p = 0$ bzw. $a = 0$ ist und somit keine Kopplung vorliegt.

In der DGl (3.48) taucht die Funktion $v(x,t)$ dann nicht mehr auf. Die Entkopplung tritt in Gl. (3.30) bzw. (3.47) auf, wenn $c = 0$ bzw. $k = 0$ ist.

Die Kopplungskonstanten von Gl. (3.29), (3.30) und (3.47) lauten

$$\varkappa = \frac{a}{1-a} \quad \text{für Gl. (3.29)}$$

$$(3.55) \quad \varkappa = \frac{c}{b-c} \quad \text{für Gl. (3.30)}$$

$$\varkappa = \frac{k}{h-k} \quad \text{für Gl. (3.47)}$$

3.5 Interpretation und Berechnung einiger Koeffizienten

3.5.1 Physikalische Interpretation

Zur Erläuterung der physikalischen Bedeutung der Koeffizienten a , b , c und p , h , r , k (s. Gl. (3.5) und (3.39)) betrachten wir zunächst Gl. (3.9), die dem zweiten FICK'schen Gesetz für das betreffende System "Wasserstrom-Ionenstrom" entspricht. Jede Seite der Gleichung, identisch Null gesetzt, stellt das zweite FICK'sche Gesetz für das betreffende ungekoppelte System dar. Daraus geht hervor, daß die Koeffizienten b und c die Bedeutung eines Diffusionskoeffizienten mit der Dimension (cm^2/sec) haben und der Koeffizient a dimensionslos sein muß. Letzteres geht auch unmittelbar aus Gl. (3.5) hervor. Wie aus Gl. (2.15) ersichtlich, hat a die Bedeutung eines Mitführungskoeffizienten. Die Koeffizienten b und c enthalten außer den bekannten Größen R , T , R_1 , R_2 , c_1 , c_2 , c_L (ideale Gaskonstante, absolute Temperatur, Reibungskoeffizienten, Konzentrationen) noch drei unbestimmte Größen, nämlich A , $\partial m / \partial c_L$ und $\partial B / \partial c_1$. Wegen Gl. (3.1) gilt

$$(3.56) \quad A = \frac{\partial m}{\partial \ln a_w}$$

Die Koeffizienten b und c lauten daher

$$(3.57) \quad b = - \frac{RTc_L^2}{R_1c_1 + R_2c_2} \frac{\partial \ln a_w}{\partial c_L} = - \frac{RTc_L^2}{R_1c_1 + R_2c_2} \frac{1}{a_w} \frac{\partial a_w}{\partial c_L}$$

$$(3.58) \quad c = - \frac{RTc_L^2}{R_1c_1 + R_2c_2} \frac{\partial B}{\partial c_1} \frac{\partial \ln a_w}{\partial m} = b \frac{\partial B}{\partial c_1} \frac{\partial c_L}{\partial m}$$

Da unsere Ausführungen nur im Differentiellen gelten, kann der Differentialquotient näherungsweise durch den Differenzenquotienten ersetzt werden. $\Delta a_w / \Delta c_L$ stellt somit das Verhältnis aus der Änderung der Wasseraktivität zur Änderung der Wasserkonzentration dar. $\Delta m / \Delta \ln a_w$ ist gleich der Steigung der Geraden aus Gl. (3.1) und kann empirisch aus den $m = f(-\ln a_w)$ -Diagrammen bestimmt werden (s. Fig. 9 - 13). Die Größe B stellt den Schnittpunkt der erwähnten Geraden mit der m-Achse dar, und der Quotient $\Delta B / \Delta c_1$ ist das Verhältnis von ΔB zur Änderung der Konzentration Δc_1 (bzw. des Molenbruches).

Die Koeffizienten p, h, r und k enthalten außer den bestimmbaren Differentialquotienten $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}$ ($i = 1, 2, L$) nur noch die üblichen thermodynamischen Größen R_i , c_i , R , T und lassen sich teilweise aus a und b zusammensetzen. Es gelten folgende Beziehungen, falls noch $1 - A^+ = \frac{A}{A_0} = \frac{1}{2}$ gesetzt wird.

$$(3.59) \quad p = \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \frac{a}{a_1 + a_2} \left(1 + \frac{c_1}{c_2}\right)$$

$$(3.60) \quad h = - \frac{p}{a}$$

$$(3.61) \quad r = b - \frac{\partial \mu_L^0}{\partial c_L} \frac{a}{a_1 + a_2} \frac{c_L}{2c_2}$$

$$(3.62) \quad k = \frac{\partial \mu_L^0}{\partial c_L} \frac{1}{a_1 + a_2} \left(\frac{c_L}{2c_2} + 2a\right)$$

Eine weitere Vereinfachung erhalten wir, wenn Gl. (3.60) in Gl. (3.48) und (3.49) eingesetzt wird. Falls noch $b = r + ak$ gilt, gehen beide Gleichungen in Gl. (3.12) bzw. Gl. (3.29) über. Diese Relation ist zumindest für $a = 0$ wegen $r = b$ (s. Gl. (3.46)) erfüllt.

Für den Koeffizienten in Gl. (3.51) erhalten wir

$$(3.63) \quad \frac{hr - kp}{h + \lambda p} = \frac{r + ak}{1 - \lambda a}$$

3.5.2 Berechnung einiger Größen

3.5.2.1 Diffusionskoeffizient einer Membran

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten c in Gl. (3.5) bzw. (3.58) werden folgende Beziehungen herangezogen: Für die Konzentration des Wassers c_L gilt

$$(3.64) \quad c_L = nc_F$$

c_F bedeutet die Festionenkonzentration und n die Anzahl Mole sorbierten Wassers pro Val Ion (s. Gl. (6.2)). Ferner gilt wegen /18/

$$(3.65) \quad R_1 c_1 + R_2 c_2 = R_L c_L$$

R_L ist der Reibungskoeffizient des Wassers. Wenn die Differentialiale in Gl. (3.58) vertauscht werden dürfen, können wir wegen Gl. (3.1) $\partial B / \partial m = 1$ setzen. Mit diesen Beziehungen erhalten wir

$$(3.66) \quad c = \frac{RTn}{R_L} \frac{\partial(-\ln a_w)}{\partial \gamma_1}$$

Die in dieser Gleichung angegebenen Größen sind experimentell bestimmbar. Schwierigkeiten treten bei der Bestimmung von R_L auf, da der Reibungswiderstand bisher nur an Membranen gemessen werden konnte und entsprechende Werte für Ionenaustauscherkugeln unbekannt sind. Wir berechnen daher den Diffusionskoeffizienten an Membranen und verwenden die Messungen von FRANKE /18/ und FIEDERER /16/. Der Wert des Differentialquotienten in Gl. (3.66) kann dem Sorptions-Diagramm 36 bei FIEDERER nicht direkt entnommen werden, da hier die Molzahl n als Funktion der Aktivität a_w für verschiedene Werte des Molenbruches γ_1 aufgetragen ist. Tragen wir dagegen $(-\ln a_w)$ für einen bestimmten Wert von n als Funktion von γ_1 auf, kann der Differentialquotient durch graphische Differentiation gebildet werden.

Wir erhalten folgende Werte:

$$n = 16 \text{ Mole H}_2\text{O/val Ion}; \quad \frac{\partial(-\ln a_w)}{\partial \gamma_1} = 0,25; \quad (\partial \gamma_1 = 1-0,9)$$

$$RT = 2,4784 \cdot 10^3 \text{ Ws Mol}^{-1} \quad R_L = 2,0 \cdot 10^8 \text{ Ws}^2/\text{Mol cm}^2$$

$$\text{Mit diesen Werten erhalten wir } c = 4,96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}.$$

Dies Ergebnis bedeutet, daß die Diffusionsgeschwindigkeit in der betrachteten Membran um den Faktor 50 größer ist als in einer 10 % vernetzten Ionenaustauscherkugel (s. Kap. 3.5.2.2).

Ein Vergleich dieses berechn. Wertes mit der Literatur ist indirekt möglich. Der Diffusionskoeffizient schwach vernetzter Austauscher ist nämlich um eine Zehnerpotenz größer als der hochvernetzter Austauscher /22/. Da unsere Membran aufgrund von Sorptionsmessungen /16/ formal als schwach vernetzt einzustufen ist, stimmt das Verhältnis von 50:1 zwischen schwach und hochvernetzten Austauschern größenordnungsmäßig mit der Erwartung überein. Vermutlich ist die Übereinstimmung noch besser, da wir zur Berechnung von c wahrscheinlich einen zu kleinen Wert des Reibungskoeffizienten verwendet haben. Erfahrungsgemäß sind die zur Messung von R_L benutzten Membranen nämlich nicht frei von Mikrorissen, so daß zu große Wasserströme gemessen werden. Dies hat aber gemäß Gl. (3.67) zu kleine Werte des Reibungskoeffizienten zur Folge.

3.5.2.2 Reibungswiderstand einer Austauscherkugel

Gl. (3.66) kann als Definitionsgleichung des Reibungswiderstandes R_L aufgefaßt werden, wenn der Diffusionskoeffizient c bekannt ist. Verwenden wir die von FIEDERER /16/ an Ionenaustauscherkugeln gemessenen Werte, kann der Reibungswiderstand auf entsprechende Weise wie c im vorherigen Kapitel berechnet werden. Wir erhalten für das System S100/10/Li-H (s. Kap. 6.1) folgende Werte:

$$n=7,9 \text{ Mole H}_2\text{O/Val Ion}; \quad \frac{\partial(-\ln a_w)}{\partial \gamma_1} = 0,5; \quad (\partial \gamma_1 = 1-0,9)$$

$$RT = 2,4784 \cdot 10^3 \text{ Ws Mol}^{-1} \quad c = 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Mit diesen Werten erhalten wir $R_L = 9,79 \cdot 10^9 \text{ Ws}^2/\text{Mol cm}^2$.

3.5.2.3 Permeation einer Austauscherkugel

Der Begriff der hydrodynamischen Permeation D_H ist bisher nur an Ionenaustauschermembranen durch folgende Meßvorschrift definiert worden: Die osmotische Zelle wird links wie rechts der mit einem definierten Ionenverhältnis beladenen Membran mit aqua dest. gefüllt, und der Wasserstrom als Funktion des angelegten Druckes gemessen. Die Permeation ist der Quotient aus Wasserstrom zu Druckstrom.

$$(3.67) \quad \frac{j_L}{\Delta P} = D_H = \frac{1}{R_L c_L} = \frac{V_L}{R_L}$$

Mit $R_L = 9,79 \cdot 10^9 \text{ Ws}^2/\text{Mol cm}^2$ und $V_L = 18 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ erhalten wir $D_H = 1,84 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^5/\text{Ws}^2$.

Dies ist der Wert für die Permeation der Austauscherkugel S100/10/Li-H bei $\bar{p}_1 = 0,95$.

3.5.2.4 Dissipationsarbeit

Unter Dissipationsarbeit verstehen wir die beim Ionenaustausch durch Reibungswechselwirkung verbrauchte Energie (s. Gl. (2.11) bis (2.13)). Zur Berechnung dieser Arbeit multiplizieren wir den Reibungswiderstand mit dem Diffusionskoeffizienten und teilen das Produkt für die Kugel durch das für die Membran, das zur Unterscheidung durch den Index K bzw. M gekennzeichnet ist. Wir erhalten mit den Werten aus den obigen Kapiteln im Rahmen der Meßgenauigkeit

$$(3.68) \quad \frac{c_{R_L}^{K,K}}{c_{R_L}^{M,M}} = \frac{n^K}{n^M} \frac{\partial(-\ln a_w)^K}{\partial(-\ln a_w)^M} = 1$$

Hieraus folgt $c_{R_L}^{K,K} = c_{R_L}^{M,M}$, d.h. das Produkt aus Reibungswiderstand und Diffusionskoeffizient ist für die Ionenaustauscherkugel ebenso groß wie für die Ionenaustauschermembran. Dieses Produkt hat die Dimension einer Arbeit und stellt diejenige differentielle Dissipationsarbeit pro Mol dar, die bei einer Änderung des Molenbruches von 0,9 nach 1,0 im System Li-H verbraucht wird. Oder anders ausgedrückt: Um einen mit 90 % H- und 10 % Li-Ionen beladenen Ionenaustauscher in einen mit 100 % H-Ionen beladenen zu überführen, ist eine Dissipationsarbeit von $c_{R_L} = 9,9 \cdot 10^3$ Ws/Mol = 4 RT erforderlich.

3.6 Diskussion der bisherigen Ergebnisse

Nach der Theorie von DICKEL werden mit Hilfe des Prinzips der minimalen Energiedissipation Stromgleichungen aufgestellt, die die stationäre Diffusion von Teilchen in Substanzen mit Membranstruktur (Ionenaustauscher) beschreiben. Aus diesen Stromgleichungen haben wir Differentialgleichungen zur Beschreibung der nicht-stationären Diffusion für binäre, isotone Systeme abgeleitet. Dabei wurde eine phänomenologische Beziehung (s. Kap. 3) verwendet, nach der die Molalität linear vom Logarithmus der Wasseraktivität abhängt. Wir erhalten ein zweites System von DGLn, wenn anstelle der phänomenologischen Relation die GIBBS-DUHEM-Gleichung angewendet wird.

Die Differentialgleichungssysteme sind exakt lösbar. Die Lösungsfunktionen sind die von uns gesuchten Kopplungsgleichungen, die die Konzentration des Wassers und die der Ionen im Innern eines Ionenaustauschers als Funktion des Ortes und der Zeit darstellen.

Die Koeffizienten in diesen DGLn enthalten die physikalischen Bedingungen des betreffenden Systems. Sie gehen als Diffusionskoeffizienten oder als Mitführungskonstante in die Kopplungsgleichungen ein.

Die Partikelströme sind voneinander linear abhängig. Der Linearfaktor hat die Bedeutung einer Kopplungskonstante und enthält die physikalischen Bedingungen dafür, ob eine Kopplung vorliegt oder nicht.

Die Herleitung von zwei Systemen von DGLn und ihren

Lösungen zur Beschreibung der nicht-stationären Diffusion von Ionen- und Wasserstrom impliziert die Frage nach der Äquivalenz beider Methoden. Die Gleichungssysteme sind äquivalent, wenn ihre Koeffizienten übereinstimmen. Es wurde daher gezeigt, wie die Koeffizienten miteinander verknüpft sind. Bestimmte Koeffizientenpaarungen stimmen überein, wenn die Kopplungskonstante verschwindet. Dies beweist die Äquivalenz bestimmter Gleichungssysteme für einen Spezialfall.

Der allgemeine Beweis kann nicht ohne ausführliche Erörterung der methodischen Unterschiede erbracht werden, die in der Verwendung der GIBBS-DUHEM-Beziehung und der phänomenologischen Relation begründet liegen. Diesen Schwierigkeiten hätten wir durch Beschränkung auf die Darstellung einer einzigen Methode aus dem Wege gehen können. Unser Interesse besteht jedoch weniger in dem Wunsche, eine möglichst 'nahtlose' Darstellung einer Variante dieser Theorie zu liefern. Wir wollen vielmehr die Möglichkeiten und die damit verbundenen Schwierigkeiten darstellen, die mit der Entwicklung einer für unsere Zwecke optimal geeigneten Theorie verknüpft sind.

Die Stärke einer Theorie hängt nicht zuletzt davon ab, wie genau experimentell bestimmbare Werte vorhersagbar sind. In unserem Fall ergibt sich folgendes: Um die Theorie umfassend zu prüfen, müssen gezielte Versuche durchgeführt werden. Die Durchführung eines Teils dieser Versuche setzt aber die Kenntnis dieser Theorie bereits voraus. Diese

Kenntnis haben wir uns jedoch erst gegen Ende dieser Arbeit aneignen können. Wir haben uns daher auf die Berechnung einiger einfacher Größen beschränkt.

Der berechnete Wert des Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Ionen in einer Membran zeigt größenordnungsmäßig Übereinstimmung mit der Literatur. Bei der Beurteilung dieses Wertes ist zu berücksichtigen, daß die Voraussetzungen, unter denen bestimmte Messungen durchgeführt worden sind, in der Literatur häufig nicht näher gekennzeichnet werden. Die sich aus der Theorie ergebenden Werte sind daher nicht immer uneingeschränkt mit denen anderer Autoren vergleichbar. Wir haben ferner den Reibungskoeffizienten R_L an Ionenaustauscherkugeln berechnet, der, soweit bekannt, bisher noch nicht experimentell bestimmt worden ist. Das gleiche gilt für die hydrodynamische Permeation von Ionenaustauscherkugeln.

Die berechneten Werte sind annehmbar. Um dies zu zeigen, berechnen wir das Produkt aus Reibungswiderstand R_L und Diffusionskoeffizient D . Im Fall der Membran wird der Wert des von uns berechneten Diffusionskoeffizienten und der entsprechende Literaturwert für den Reibungskoeffizienten verwendet, und für die Austauscherkugel benutzen wir den Wert des berechneten Reibungskoeffizienten und einen Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten. Das Produkt ist in beiden Fällen gleich groß und hat den Wert $DR_L = 4 RT$. Dies ist der Betrag der Dissipationsarbeit, der beim differentiellen Ionenaustausch pro Mol verbraucht wird. Der Wert von RT

folgt bereits aus dem NERNST'schen Ansatz /9/. Im Unterschied zu unserer Formel wird dort der Reibungskoeffizient der Reinform R_i verwendet.

Die vorangegangenen Ausführungen verdeutlichen, wie mit Hilfe der Variationsrechnung Formeln zur Beschreibung der nicht-stationären Diffusion gekoppelter Partikelströme in Ionenaustauschern hergeleitet werden können. Die Variationsrechnung kann nach der Theorie von BIOT auch für die Herleitung geeigneter Formeln zur Beschreibung der Ausbreitung der Wärme angewendet werden. Wegen der Analogie von Wärme und Diffusion (s. Kap. 4.2) liegt es daher nahe, diese Beziehung auch auf unser Problem zu übertragen. Dies wird im nächsten Kapitel dargelegt.

4. Theorie von BIOT und Anwendung auf die Diffusion

BIOT /1/ wendete Variationsprinzipien in der Wärmeleitung an und stellte Gleichungen auf, mit deren Hilfe die Ausbreitung der Wärme in einem Medium mathematisch beschrieben werden kann. Diese in Kap. 4.1 dargelegten Gedanken wollen wir kurz als Theorie von BIOT bezeichnen. Aufgrund der Analogie von Wärmeleitung und Diffusion ist es ohne weiteres möglich, die Theorie von BIOT auch auf Prozesse der Diffusion zu übertragen. Ein Unterschied liegt nur insofern vor, als der Wärmestrom in Richtung abnehmender Temperatur fließt, bei der Diffusion aber mehrere Teilchenströme auch in Richtung zunehmender Konzentration auftreten. Wird nur ein Teilchenstrom ins Auge gefaßt, behalten alle die die Analogie zwischen Wärmeleitung und Diffusion betreffenden Überlegungen ihre Gültigkeit. Wir sprechen vom ungekoppelten Teilchenstrom, der bei der Diffusion von Wasser in eine Ionenaustauscherkugel vorliegt (s. Kap. 6). Der Diffusionskoeffizient kann mit Hilfe der Theorie von BIOT berechnet werden.

Um den Gedanken der Analogie zu begründen, wird die Theorie von BIOT kurz anhand der Ausbreitung der Wärme erläutert und in Kap. 4.3 auf die Diffusion von Wasser in eine Ionenaustauscherkugel angewendet.

4.1 Variationsprinzipien in der Wärmeleitung

Gegeben sei das Vektorfeld $\underline{H}(x, y, z, t)$ und dessen Ableitung $\dot{\underline{H}} = \frac{\partial}{\partial t} \underline{H}$. $\underline{H}$ wird Wärmeverschiebung (heat displace-

ment) genannt. Es gelte das Energieerhaltungsgesetz

$$(4.1) \quad c\theta = - \operatorname{div} \underline{H}$$

θ = Temperatur, c = Wärmekapazität

Diese Beziehung kann, da sie keine Zeitableitung enthält, im Sinne der klassischen Mechanik als holonome Zwangskraft angesehen werden. Analog der virtuellen Verrückung muß auch die Variation $\delta \underline{H}$ und $\delta \theta$ verifiziert werden können. Daher können wir schreiben

$$(4.2) \quad c \delta \theta = - \operatorname{div} (\delta \underline{H})$$

Des weiteren wird von der Zeitableitung von $\underline{H}$ in Zusammenhang mit dem Gesetz der Wärmeleitung Gebrauch gemacht

$$(4.3) \quad \operatorname{grad} \theta + 1/k \dot{\underline{H}} = 0$$

$k = k(x,y,z)$ = Wärmeleitfähigkeit

Gl. (4.1) und (4.3) stellen die vollständige Formulierung der Wärmeleitung unter den gegebenen Annahmen dar. Variationsprinzipien werden folgendermaßen abgeleitet: Wir betrachten eine Variation $\delta \underline{H}$ des Feldes $\underline{H}$ und die korrespondierende Variation $\delta \theta$, die durch die Zwangsbedingung Gl. (4.2) gegeben ist. Multiplikation von Gl. (4.3) mit $\delta \underline{H}$ und Integration über das Volumen führt zu

$$(4.4) \quad \iiint_{\tau} (\operatorname{grad} \theta + \frac{1}{k} \dot{\underline{H}}) \delta \underline{H} \, d\tau = 0$$

Nach partieller Integration folgt

$$(4.5) \quad \iiint_{\tau} \left\{ -\theta \operatorname{div} (\delta \underline{H}) + \frac{1}{k} \dot{\underline{H}} \delta \underline{H} \right\} d\tau = - \iint_A \theta \underline{n} \delta \underline{H} \, dA$$

$\underline{n}$ ist ein Normalvektor, der außen auf der Oberfläche A steht.

Aus Gl. (4.1) ergibt sich

$$(4.6) \quad - \iiint_{\tau} \theta \operatorname{div} (\delta \underline{H}) \, d\tau = \iiint_{\tau} c \theta \, \delta \theta \, d\tau = \delta V$$

Der Skalar V ist definiert als

$$(4.7) \quad V = \frac{1}{2} \iiint_{\tau} c \theta^2 \, d\tau$$

und spielt die Rolle einer Potentialfunktion.

Mit δV wird aus Gl. (4.5)

$$(4.8) \quad \delta V + \iiint_{\tau} \frac{1}{k} \dot{\underline{H}} \, \delta \underline{H} \, d\tau = - \iint_A \theta \, \underline{n} \, \delta \underline{H} \, dA$$

Diese Beziehung drückt das Variationsprinzip für die Wärmeleitung aus.

Dieses Variationsprinzip nimmt eine neue Bedeutung an, wenn es in verallgemeinerten Koordinaten $q_1 \dots q_n$ ausgedrückt wird. In diesem Fall wird $\underline{H}$ durch

$$(4.9) \quad \underline{H} = \underline{H} (q_1 \dots q_n, x, y, z, t) \quad \text{dargestellt.}$$

Die zu Gl. (4.8) analoge Gleichung lautet nun

$$(4.10) \quad \frac{\partial V}{\partial q_i} + \iiint_{\tau} \frac{1}{k} \dot{\underline{H}} \, \frac{\partial \underline{H}}{\partial q_i} \, d\tau = - \iint_A \theta \, \frac{\partial \underline{H}}{\partial q_i} \, \underline{n} \, dA \quad (i=1 \dots N)$$

Da die verallgemeinerten Koordinaten Funktionen der Zeit sind, gilt

$$(4.11) \quad \dot{\underline{H}} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial \underline{H}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \underline{H}}{\partial t}$$

Hieraus folgt

$$(4.12) \quad \frac{\partial \dot{\underline{H}}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial \underline{H}}{\partial q_i} \quad (i=1 \dots N)$$

Der zweite Term in Gl. (4.10) kann somit geschrieben werden als

$$(4.13) \quad \iiint_{\tau} \frac{1}{k} \dot{\underline{H}} \frac{\partial \dot{\underline{H}}}{\partial \dot{q}_i} d\tau = \frac{\partial D^+}{\partial \dot{q}_i}$$

mit

$$(4.14) \quad D^+ = \frac{1}{2} \iiint_{\tau} \frac{1}{k} \dot{\underline{H}}^2 d\tau$$

D^+ wird Dissipationsfunktion genannt.

Setzt man ferner in Gl. (4.10)

$$(4.15) \quad Q_i = - \iint_A \theta \frac{\partial \underline{H}}{\partial q_i} \underline{n} dA$$

so folgt

$$(4.16) \quad \frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{\partial D^+}{\partial \dot{q}_i} = Q_i \quad (i=1 \dots N)$$

Dieses Gleichungssystem entspricht den LAGRANGE-Gleichungen 1. Art in der klassischen Mechanik für die langsame Bewegung eines dissipativen Systems mit vernachlässigbaren inneren Kräften. V bedeutet die Potentialenergie und die Q_i sind die verallgemeinerten Kräfte.

Gl. (4.16) ist nur bei Abwesenheit von Quellen anwendbar. Sie kann jedoch auf einfache Weise erweitert werden, wenn Quellen vorhanden sind. Falls

$$(4.17) \quad w = w(x, y, z, t)$$

die pro Volumen- und Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge ist, geht Gl. (4.1) über in

$$(4.18) \quad c\theta = - \operatorname{div} \underline{H} + \int_{\sigma} w dt$$

Die Wärmeverschiebung wird durch die Superposition zweier Teilfelder $\underline{H} = \underline{H}' + \underline{H}''$ repräsentiert mit

$$(4.19) \quad \operatorname{div} \underline{H}'' = \int_0^J w \, dt$$

Diese Bedingung definiert $\underline{H}''$ nicht eindeutig. Doch kann ein Feld gefunden werden, das Gl. (4.19) befriedigt. Hiermit geht Gl. (4.18) über in

$$(4.20) \quad c\theta = - \operatorname{div} \underline{H}'$$

$\underline{H}'$ wird eine Funktion der verallgemeinerten Koordinaten, des Ortes und der Zeit. Gl. (4.20) wird als Darstellung einer Zwangskraft aufgefaßt. Es gilt dann

$$(4.21) \quad c \, \delta\theta = - \operatorname{div} \delta\underline{H}'$$

Werden nur die verallgemeinerten Koordinaten variiert, gilt

$$(4.22) \quad \delta\underline{H}' = \delta\underline{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial \underline{H}}{\partial q_i} \delta q_i$$

Dann kann man statt Gl.(4.21) schreiben

$$(4.23) \quad c \, \delta\theta = - \operatorname{div} \delta\underline{H}$$

Weiterhin gilt Gl. (4.3). Da

$$(4.24) \quad \frac{\partial \underline{H}}{\partial q_i} = \frac{\partial \dot{\underline{H}}}{\partial \dot{q}_i} \quad (i=1 \dots N)$$

ist, kann die gleiche Prozedur wie zuvor zur Ableitung der LAGRANGE-Gleichung durchgeführt werden. Die Potentialfunktion V ist jetzt aber von dem Feld H' abhängig. Weiterhin

gilt

$$(4.25) \quad \frac{\partial D^+}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial D^{+'}}{\partial \dot{q}_i} - Q_i' \quad (i=1 \dots N)$$

mit

$$(4.26) \quad D^{+'} = \frac{1}{2} \iiint \frac{1}{k} (\dot{H}')^2 d\tau$$

und

$$(4.27) \quad Q_i' = - \iiint \frac{1}{k} \frac{\partial H'}{\partial q_i} \dot{H}' d\tau \quad (i=1 \dots N)$$

Wird Gl. (4.25) in (4.16) eingesetzt, erhalten wir

$$(4.28) \quad \frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{\partial D^+}{\partial \dot{q}_i} = Q_i + Q_i' \quad (i=1 \dots N)$$

Dies ist die bei vorhandenen Quellen anzuwendende LAGRANGE-Gleichung. $D^{+'}$ stellt die zum Feld H' gehörende Dissipationsfunktion dar. Der Ausdruck Q_i' repräsentiert die durch die Wärmequelle bedingte treibende Kraft.

4.2 Analogie von Wärmeleitung und Diffusion

Zur Übertragung der wichtigsten der im vorigen Kapitel abgeleiteten Formeln stellen wir die Gesetze der Wärmeleitung und der Diffusion (erstes und zweites FICK'sches Gesetz) einander gegenüber:

$$(4.29) \quad c \frac{\partial \theta}{\partial t} = - \operatorname{div} \dot{H} \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = - \operatorname{div} \underline{j}$$

$$\dot{H} = - k \operatorname{grad} \theta \qquad \underline{j} = - D \operatorname{grad} c$$

c = Wärmekapazität

c = Konzentration

θ = Temperatur

$\underline{j}$ = Teilchenstrom

$\underline{H}$ = Wärmeverschiebung

D = Diffusionskoeffizient

k = Wärmeleitfähigkeit

Durch Vergleich beider Gleichungssysteme ergeben sich folgende Analogien:

Zeitableitung der

Wärmeverschiebung $\dot{\underline{H}}$ entspricht Teilchenstrom $\underline{j} = \dot{\underline{J}} = \frac{\partial \underline{J}}{\partial t}$

Wärmeleitfähigkeit k " Diffusionskoeff. D

Temperatur θ " Konzentration c

Wärmekapazität c " Zahl eins

Für die Potentialfunktion V und die Dissipationsfunktion D^+ können folgende auf die Diffusion bezogene Formeln angegeben werden:

$$(4.30) \quad V = \frac{1}{2} \int_{\tau} c^2 d\tau$$

$$(4.31) \quad D^+ = \frac{1}{2} \int_{\tau} \frac{1}{D} \underline{j}^2 d\tau$$

4.3 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Um die Theorie von BIOT auf Diffusionsvorgänge anzuwenden, betrachten wir eine Ionenaustauscherkugel mit dem Radius r_0 , die von einer gegebenen Wasseraktivität a_{w1} in einen Zustand mit der Aktivität a_{w2} überführt wird. Der Aktivität a_{w1} entspreche die Wasserkonzentration c_i , a_{w2} entspreche c_f . Da sich die Austauscherkugel im praktischen Versuch in einer unendlich großen Atmosphäre der Aktivität a_{w2} befindet, stellt diese eine Quelle dar, die Aus-

tauscherkugel bildet eine Senke. Physikalisch betrachtet liegt eine nicht-stationäre, nicht quellfreie Diffusion von Teilchen in einem Medium vor.

Es ist das Ziel der Überlegungen, die LAGRANGE-Gleichungen aufzustellen, da diese die Bewegungsgleichungen des Teilchenstroms darstellen, deren Integration die Lösung des Problems ist. Da ein kugelsymmetrisches Problem vorliegt, empfiehlt sich die Verwendung von Kugelkoordinaten. Beschränken wir uns auf eine Bewegung längs des Radius r , so gilt für die Parameter:

$$\vartheta = \pi/2, \quad \varphi = 0, \quad r = x.$$

Zur Berechnung der Potential- und Dissipationsfunktion muß ein Ansatz über die Konzentration als Funktion des Ortes gemacht werden. Es erscheint naheliegend, einen Exponentialansatz zu wählen, da ein Vorgang vorliegt, der in einen Sättigungszustand übergeht. Es gelte

$$(4.32) \quad c = A e^{r/q} + B$$

Die zwei Konstanten ergeben sich durch die Anfangsbedingungen

$$1) \quad c = c_i \text{ für } r = 0, \quad 2) \quad c = c_f \text{ für } r = q = r_0$$

Dies ergibt

$$(4.33) \quad A = \frac{c_i - c_f}{1-e} \quad B = \frac{c_f - e c_i}{1-e} = c_i - A \quad \text{und}$$

$$(4.34) \quad c = c_i + A(e^{r/q} - 1)$$

Für die Potentialfunktion $V = \frac{1}{2} \int_0^q c^2 dr$ ergibt dies

$$(4.35) \quad V = \frac{q}{2} (A^2/2 (e^2 - 1) + 2AB (e - 1) + B^2)$$

Mittels der Beziehung $c = -\operatorname{div} J + c_f$ mit $dJ/dt = j$ kann die Teilchenverschiebung J berechnet werden.

$$(4.36) \quad \begin{aligned} J &= -\int (c - c_f) dr = -\int (A e^{r/q} + B - c_f) dr \\ &= - (A q e^{r/q} + B - c_f) r + k \end{aligned}$$

Die Integrationskonstante k kann durch die Anfangsbedingungen $J = 0$ für $r = 0$ bestimmt werden.

Für die Teilchenverschiebung erhalten wir

$$(4.37) \quad \begin{aligned} J &= A q - A q e^{r/q} - (B - c_f) r \\ &= A q - A(q e^{r/q} - r) - (c_i - c_f) r \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Dissipationsfunktion $D^+ = \frac{1}{2D} \int_0^q \dot{J}^2 dr$ muß zunächst $\dot{J} = dJ/dt$ berechnet werden.

$$(4.38) \quad \dot{J} = A\dot{q} - (c_i - c_f - A)\dot{r} - A e^{r/q} (\dot{q} + \dot{r} - \dot{q} r/q)$$

Nach dem Quadrieren und der nachfolgenden Integration über dr erhalten wir

$$(4.39) \quad \begin{aligned} D^+ &= \frac{1}{2D} q \dot{q}^2 (A^2 (4e - \frac{5}{4}e^2 - \frac{15}{4}) + 4A(c_i - c_f - A) (2 - e) \\ &\quad - (c_i - c_f - A)^2) \end{aligned}$$

Die verallgemeinerte Diffusionskraft Q ergibt sich durch

Betrachtung der virtuellen Teilchenverschiebung bei

$$r = q: J = Aq$$

Wegen Gl. (4.15) folgt

$$(4.40) \quad Q \delta q = c_f \delta J \quad \text{und}$$

$$Q = c_f A$$

Durch Bildung von $\partial V / \partial q$ und $\partial D^+ / \partial \dot{q}$ und Anwendung der LAGRANGE-Gleichung $\partial V / \partial q + \partial D^+ / \partial \dot{q} = Q$ erhalten wir

$$(4.41) \quad - \dot{q} \dot{q} = DK \quad \text{mit}$$

$$K = \frac{Ac_f - A^2/4 \cdot (e^2 - 1) - AB(e-1) - \frac{B^2}{2}}{-A^2(4e - \frac{5}{4}e^2 - \frac{15}{4}) - 4A(c_i - c_f - A)(2-e) + (c_i - c_f - A)^2}$$

Gl. (4.41) stellt eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung mit der allgemeinen Lösung

$$(4.42) \quad - \frac{1}{2} \dot{q}^2 = K D t + k \quad \text{dar.}$$

Die Integrationskonstante k errechnet sich aus den Anfangsbedingungen: $q = r_0$ für $t = 0$ zu $k = - \frac{1}{2} r_0^2$

Somit erhalten wir

$$(4.43) \quad - \frac{1}{2} \dot{q}^2 = K D t - \frac{1}{2} r_0^2$$

Mit Hilfe dieser Formel kann der Diffusionskoeffizient D berechnet werden, wenn der Radius r_0 und die Zeit bekannt sind, die der Austauscher bis zum Übergang in den Sättigungszustand benötigt. Beide Größen sind empirisch bestimmbar.

Die bisherigen Ergebnisse bleiben auf den Fall der Quellfreiheit beschränkt. Die LAGRANGE-Gleichung lautet bei Anwesenheit einer Quelle (s. Kap. 4.1)

$$(4.44) \quad \frac{dV}{dq} + \frac{dD^+}{dq} = Q + Q' \quad \text{mit}$$

$$Q' = - \iiint_V \frac{1}{D} \frac{\partial J'}{\partial q} \dot{J}'' d\tau \quad \text{und } J = J' + J''$$

Im vorliegenden Fall gilt $-\operatorname{div} J'' = c_f$ bzw. nach Integration $J'' = -c_f q$. Wegen $J' = Aq$ und $\dot{J}'' = -c_f \dot{q}$ ergibt sich

$$(4.45) \quad Q' = \frac{q \dot{q}}{D} A c_f$$

Mit Gl. (4.45) erhalten wir aus der erweiterten LAGRANGE-Gleichung die Differentialgleichung

$$(4.46) \quad -q\dot{q} = D K^+$$

mit

$$K^+ = \frac{-\frac{A^2}{4}(e^2-1) - AB(e-1) - \frac{B^2}{2} + Ac_f}{-A^2(4e - \frac{5}{4}e^2 - \frac{15}{4}) - 4A(c_i - c_f - A)(2-e) + (c_i - c_f - A)^2 - Ac_f}$$

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D wird die Lösung von Gl. (4.46) mit $q = 0$ verwendet. Es ergibt sich

$$(4.47) \quad D = \frac{r_o^2}{2K^+ t}$$

r_o = Radius der Ionenaustauscherkugel, t = Austauschzeit,
 K^+ = Konstante.

Bei gegebenem Radius r_0 ist die Austauschzeit t experimentell bestimmbar. Der Wert der Konstanten K^+ ist eine Funktion der Anfangs- und Endkonzentration c_i bzw. c_f . Wird $c_f = nc_i$ gesetzt, erhalten wir

$$(4.48) \quad K^+ = \frac{1,34n^2 - 2,194n - 0,61}{15,58n^2 - 32,88n + 17,3}$$

K^+ stellt eine gebrochen rationale Funktion von n dar.

Die Untersuchung des Kurvenverlaufs liefert folgendes

Ergebnis:

Zählernullstellen: $n_1 = 1,88$; $n_2 = -0,2425$

Nennernullstellen: $n_1 = 1$; $n_2 = 1,1$

Extrema: $(n_1/K^+) = (5,556/0,09054)$; $(n_2/K^+) = (1,056/30,53)$

Grenzwerte:

$$\lim_{n \rightarrow 1-0} K^+ = -\infty ; \lim_{n \rightarrow 1+0} K^+ = +\infty ; \lim_{n \rightarrow 1,1-0} K^+ = +\infty$$

$$\lim_{n \rightarrow 1,1+0} K^+ = -\infty ; \lim_{n \rightarrow +\infty} K^+ = +0,08 \pm 0$$

Aus physikalischen Gründen brauchen wir nur Werte für $n \geq 1$ betrachten. Die Funktion $K^+(n)$ besitzt zwei Pole bei $n = 1$ und $n = 1,1$. Für $n > 1$ nähert sie sich mit konvexer Krümmung der n -Achse, durchläuft bei $n = 1,056$ ein Minimum und entfernt sich wieder von der Abszisse unter Annäherung an den zweiten Pol bei $n = 1,1$. Für $n > 1,1$ kommt die Funktion mit konkaver Krümmung aus dem Negativ-Unendlichen und schneidet bei $n = 1,88$ die Abszisse. $K^+(n)$ nimmt bei $n = 5,556$ ein Maximum an und nähert sich schließ-

lich nach Durchlaufen eines Wendepunktes mit konvexer Krümmung der Asymptote $K^+ = + 0,08$.

Zur physikalischen Interpretation der zwei Kurvenabschnitte betrachten wir zunächst das Intervall $1,1 < n < \infty$. Negative K^+ -Werte ($1,1 < n < 1,88$) kommen wegen Gl. (4.47) nicht infrage. Bei $n = 1,88$ ist $K^+ = 0$ und damit $D = \infty$. Im Intervall $1,88 < n < \infty$ ist K^+ dagegen positiv. Wie aus unseren Experimenten folgt, kann man bei großen n -Werten nicht immer von einem differentiellen c_i - c_f -Intervall sprechen. Z.B. werden mit $c_i = 1$ und $n = 8$ ca. 90 % des Sorptionsintervalls erfaßt. Wenn dagegen $c_i < 1$ ist, liegt diese Schranke bei größeren n -Werten. Der erste Kurvenast ($1 \leq n < 1,1$) umfaßt ein n -Intervall von maximal 0,1. Damit ist sichergestellt, daß auch das c_i - c_f -Intervall klein ist im Verhältnis zum gesamten Sorptionsintervall.

Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der anfangs gemachten Voraussetzung, wonach der Diffusionskoeffizient als Konstante betrachtet wurde. Diese Annahme ist offenbar in differentiellen Bereichen ($\Delta n < 0,1$) erfüllt.

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten verwenden wir folgende, aus eigenen Messungen (s. Fig. 6) stammende Werte.

System: S 100/10/H, Ionenaustauscherkugelradius: $r_0 = 0,25$ mm

$c_i = 1,6$ (1,6) Mole H_2O /val Ion, $n = 1,056$ (3,313)

$c_f = 1,69$ (5,3) Mole H_2O /val Ion

Wasseraktivität: $a_{w1} = 11,05$ (11,05) %,

$a_{w2} = 12,5$ (70,83) %

Mittlere Austauschzeit: $t = 20 \text{ min (46h)}$

(Die in Klammern stehenden Werte entsprechen einem integralen Meßbereich).

Diese Werte liefern $K^+ = 30,53 (0,0861)$ und damit $D = 0,8 \cdot 10^{-8} (2,3 \cdot 10^{-8}) \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Aus der Literatur /16/ entnehmen wir für die Aktivitätsintervalle (11,05%; 33,0%) und (11,05%; 70,83%) folgende Werte für den Diffusionskoeffizienten:

$D = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $D = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Der Vergleich liefert eine rund 30%ige Abweichung der D-Werte bezüglich des integralen Meßbereichs. Die größere Diskrepanz im Falle des differentiellen Intervalls ist nicht verwunderlich, da dem Vergleichswert aus der Literatur ein wesentlich größeres Intervall als dem von uns verwendeten zugrunde liegt.

5. Wirkungskfunktion und LAGRANGE-Gleichung

Als Wirkungskfunktion S bezeichnen wir das Zeitintegral der LAGRANGE-Funktion (s. Gl. (2.16) und (2.23))

$$(5.1) \quad S = \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} \, dt = \int_{t_0}^{t_1} \int_{x_0}^{x_1} \int_{y_0}^{y_1} dL^+ \, dt \, dx \, dy$$

Die LAGRANGE-Funktion wird als Funktion der verallgemeinerten Koordinaten q_i und $\dot{q}_i$ sowie der Orts- und Zeitvariablen aufgefaßt, d.h.

$$(5.2) \quad \mathcal{L} = \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, x, y, z, t)$$

Wir betrachten ein System, bei dem kein Wasserstrom auftritt. Mit $j_L = 0$ erhalten wir für das i -te Teilchen

$$(5.3) \quad \mathcal{L} = \int_{t_0}^{t_1} \int_{x_0}^{x_1} \left[\frac{R_i}{c_i} \dot{j}_i^2 - a \pi_i \dot{j}_i \right] a \, dx \, dt$$

mit a = Einheitsfläche und $j_i = \dot{j}_i = \frac{\partial J_i}{\partial t}$

Zur Herleitung der LAGRANGE-Gleichung erster Art /12/ erweist es sich als zweckmäßig, eine reduzierte LAGRANGE-Funktion $\mathcal{L}^r$ zu wählen.

$$(5.4) \quad \mathcal{L}^r = \frac{c_i}{2RT} \mathcal{L}$$

Anstelle von Gl.(5.3) können wir schreiben

$$(5.5) \quad \mathcal{L}^r = \int_{t_0}^{t_1} \int_{x_0}^{x_1} \left[\frac{R_i}{2RT} \dot{j}_i^2 - \frac{a \pi_i c_i}{2RT} \dot{j}_i \right] a \, dx \, dt$$

Wird auf Gl. (5.5) die EULER'sche Gleichung

$$(5.6) \quad \frac{d}{dt} \mathcal{L}_{\dot{q}_i}^r - \mathcal{L}_{q_i}^r = 0 \quad \text{angewendet,}$$

erhalten wir bei Beachtung von

$$(5.7) \quad \dot{J} = \dot{J}(q_i, \dot{q}_i, x, y, z, t)$$

$$(5.8) \quad 0 = \int_0^{\Delta x} \frac{R_i}{2RT} 2\dot{J}_i \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial \dot{q}_i} a \, dx - \int_0^t \int_0^{\Delta x} \frac{R_i}{2RT} 2\dot{J}_i \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial q_i} a \, dx \, dt + \int_0^t \int_0^{\Delta x} \frac{c_i a \pi_i}{2RT} \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial q_i} a \, dx \, dt - \int_0^{\Delta x} \frac{c_i a \pi_i}{2RT} \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial \dot{q}_i} a \, dx$$

Die Bedeutung der einzelnen Terme in dieser Gleichung wird ersichtlich, wenn die Terme folgendermaßen umgeformt werden:

$$\underline{1. \text{ Term:}} \quad \int_0^{\Delta x} \frac{R_i}{2RT} 2\dot{J}_i \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial \dot{q}_i} a \, dx = \frac{\partial D_i^+}{\partial \dot{q}_i}$$

Hieraus folgt durch Integration die Dissipationsfunktion

$$(5.9) \quad D_i^+ = \frac{1}{2D} \int_0^{\Delta x} \dot{J}_i^2 a \, dx \quad \text{mit} \quad D = RT/R_i$$

$$\underline{2. \text{ Term:}} \quad - \int_0^t \int_0^{\Delta x} \frac{R_i}{2RT} 2\dot{J}_i \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial q_i} a \, dx \, dt = - \int_0^{\Delta x} \frac{R_i}{RT} \dot{J}_i \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial q_i} a \, dx$$

Wegen

$$(5.10) \quad \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial J_i}{\partial q_i} \quad \text{und}$$

$$(5.11) \quad \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial J_i}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t}$$

erhalten wir aus dem 2. Term

$$(5.12) \quad - \int_0^{\Delta x} \frac{R_i}{RT} \dot{J}_i \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial \dot{q}_i} a \, dx = - \frac{\partial D_i^+}{\partial \dot{q}_i}$$

$$\text{3. Term: } \int_0^t \int_0^{\Delta x} \frac{c_i a \pi_i}{2RT} \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial q_i} a \, dx \, dt = \int_0^{\Delta x} \frac{c_i a \pi_i}{2RT} \frac{\partial J_i}{\partial q_i} a \, dx$$

Wegen $\partial J_i = c_i \partial q_i$ und $a \pi_i c_i = -2 RT \operatorname{grad} c_i$ folgt

$$(5.13) \quad \int_0^{\Delta x} \frac{c_i a \pi_i}{2RT} \frac{\partial J_i}{\partial q_i} a \, dx = - \int_0^{\Delta x} c_i \frac{\partial c_i}{\partial q_i} a \, dx = - \frac{\partial V_i}{\partial q_i}$$

Durch Integration folgt hieraus die Potentialfunktion V (s. Gl. (4.30))

$$(5.14) \quad V_i = \frac{1}{2} \int_0^{\Delta x} c_i^2 a \, dx$$

$$\text{4. Term: } - \int_0^{\Delta x} \frac{c_i a \pi_i}{2RT} \frac{\partial \dot{J}_i}{\partial \dot{q}_i} a \, dx = \int_0^{\Delta x} c_i \frac{\partial c_i}{\partial q_i} a \, dx = \frac{\partial V_i}{\partial q_i}$$

Wie gezeigt wurde, stellen die vier Terme die Ableitung der Dissipationsfunktion D_i^+ nach der verallgemeinerten Geschwindigkeitskoordinate bzw. die Ableitung der Potentialfunktion V_i nach der verallgemeinerten Ortsvariablen q_i dar. Gl. (5.8) hat ersichtlich die Bedeutung einer LAGRANGE-Gleichung erster Art (s. Gl. (4.16))

$$(5.15) \quad \frac{\partial V_i}{\partial q_i} + \frac{\partial D_i^+}{\partial \dot{q}_i} = 0$$

mit der Nebenbedingung $Q_i = 0$.

Die in diesem Kapitel hergeleiteten Formeln verdeutlichen, wie die aus dem NERNST'schen Ansatz gewonnene LAGRANGE-Funktion mit der aus der Theorie von BIOT sich ergebenden LAGRANGE-Gleichung erster Art zusammenhängt.

6. Experimente

Den hier angewendeten experimentellen Methoden zur Untersuchung des osmotischen Verhaltens von Ionenaustauschern liegen zwei ihrer wichtigsten Eigenschaften zugrunde. Es handelt sich um die Fähigkeit, Ionen gegeneinander auszutauschen und die Eigenart, dabei Wasser aufzunehmen bzw. abzugeben. Soll der Wassergehalt als Funktion der Wasseraktivität ermittelt werden, benötigt man eine Apparatur zur Messung des Wassergehaltes bei gegebener Feuchte. Ein bequemes und genaues Verfahren bietet die hier verwendete gravimetrische Methode, welche die Zahl der aufgenommenen bzw. abgegebenen Mole Wasser aus der Gewichtsänderung zu berechnen gestattet.

Bezüglich der Bestimmung der ionischen Zusammensetzung des Ionenaustauschers greifen wir auf die bewährte Methode der Titration mittels einer Bürette zurück.

Eine ausführliche Beschreibung der angewendeten Verfahren erfolgt weiter unten.

6.1 Ionenaustauscher

Zur Durchführung unserer Versuche wurden kugelförmige Kationenaustauscher der Fa. Bayer-Leverkusen vom Typ S100 verwendet.

Das Ausgangsprodukt ihrer Herstellung ist Styrol /14/, das zu linearen Ketten polymerisiert wird, die ihrerseits nach Vernetzung mit Hilfe von Divinylbenzol eine räumliche Struktur erlangen. In dieses Netzwerk werden schließlich

mit konzentrierter Schwefelsäure die für den Ionenaustausch verantwortlichen SO_3^- - Gruppen eingebaut, an denen sich die Kationen anlagern können. Die Anzahl dieser auf das Gewicht des trockenen Austauschers bezogenen Haftstellen stellt die Kapazität des Austauschers dar und wird Beladungswert genannt. Er ist ein Maß für die Zahl der austauschbaren Ionen im Austauscher. Eine weitere physikalische Größe ist der Vernetzungsgrad, der ein Maß für die Vernetzung des Austauschers ist. Je größer der Vernetzungsgrad ist, desto geringer ist die Quellfähigkeit und die größtmögliche Wasseraufnahme. Einen unvernetzten Austauscher stellt z.B. die Polystyrolsulfonsäure (PSS) dar, die ein verhältnismäßig großes Sorptionsvermögen besitzt.

Außer der unvernetzten PSS verwendeten wir Austauscher mit einem Vernetzungsgrad von 10 % bzw. 25 %. Zur Bezeichnung ist es üblich, den Vernetzungsgrad und die Beladungsform in folgender Weise anzugeben: S 100/25/H stellt z.B. einen 25%ig vernetzten Lewatit S100-Austauscher in der H^+ -Beladungsform dar.

6.2 Meßapparatur

6.2.1 Titrimetrische Meßgeräte

Soll die Zahl der Kationen, mit denen ein Kationenaustauscher beladen ist, bestimmt werden, so müssen titrimetrische Messungen durchgeführt werden. Der einfachste Fall liegt bei einer teilweise oder vollständig erfolgten Beladung mit H^+ -Ionen vor. Vor der Titration bringt man alle Austauscher-

kugeln in ein geeignetes Gefäß, wo die H^+ -Ionen gegen andere Kationen, z.b. K^+ -Ionen, ausgetauscht werden. Beim Umladen gehen die H^+ -Ionen in Lösung, während die K^+ -Ionen im Austauscher gebunden werden. Die freiwerdenden H^+ -Ionen werden mittels einer eingestellten 1n KOH-Lösung auf den Neutralpunkt titriert. Als Neutralpunkt gilt der p_H -Wert des verwendeten demineralisierten Wassers (aq. dem.). Die Azidität der Lösung wird mittels eines p_H -Meters angezeigt. In den Versuchen wurde ein p_H -Meter der Fa. Püsl vom Typ 12 S benutzt.

Die Menge der verbrauchten 1n Kalilauge ist der Menge der titrierten H^+ -Ionen äquivalent und kann daher als Maß für die Anzahl der ausgetauschten Kationen verwendet werden. Dieser Wert liegt zwischen Null und Eins. Die zwei Extremfälle "Null" bzw. "Eins" bedeuten, daß der Austauscher entweder keine H^+ -Ionen gebunden hatte bzw. daß er vollständig beladen war. Liegt der Molenbruch zwischen Null und Eins, so enthält der Austauscher außer H^+ noch andere Kationen. Wir beschränken uns bei allen Versuchen mit Mischformionenaustauschern jedoch auf die Beladung mit H^+ - und K^+ - bzw. mit H^+ - und Na^+ -Ionen. Im Falle der Mischformbeladung ergibt sich die Konzentration der K^+ - bzw. Na^+ -Ionen aus der Differenz zwischen dem Beladungswert und dem durch die Titration ermittelten Wert für die H^+ -Ionenkonzentration.

6.2.2 Gravimetrische Meßapparatur

Es stehen zwei Meßapparaturen zur Verfügung. Jedes System besteht aus einer elektronischen Mikrowaage zur

Messung der Gewichtsänderung der Austauscherkugeln, einem Pump- und Thermostatiersystem zum Evakuieren und Thermostatisieren des Wägers und einem Zwölf-Kanal-Kompensations-schreiber zur Registrierung der Meßgrößen Gewicht, Druck und Temperatur.

Von den zwei zur Verfügung stehenden Mikrowaagen vom Typ 4101 und 4102 der Fa. Sartorius, die bereits von meinen Vorgängern /16/27/ benutzt und ausführlich beschrieben worden sind, war nur noch die Waage 4101 für Messungen einsetzbar.

Die Mikrowaagen bestehen im Prinzip aus einem Waagebalken aus Quarz, an dem links und rechts an zwei Drähten je ein Waageschälchen aus Quarzglas hängt. Der Quarzbalken besitzt eine starre Verbindung mit einer Drehspule, die mit Hilfe von Torsionsbändern beweglich zwischen einem Magneten gelagert ist. Erfolgt durch eine Gewichtsänderung eine Auslenkung des Balkens, so wird in der Spule ein Strom induziert, der den Balken in seine Ausgangslage zurückbringt. Die Größe dieses Kompensationsstromes dient als Maß für die Kraft, die den Balken aus seiner Ruhelage lenkt, und kann daher zur Messung der aufgetretenen Gewichtsänderung verwendet werden.

Der Zeigerausschlag am Anzeigegerät wird alle 2 min. von einem Kompensationsschreiber der Fa. Philips registriert. Die Meßkurve stellt das Gewicht der Probe als Funktion der Zeit dar. Im Gleichgewichtszustand sollte diese Kurve vertikal verlaufen. Bei niedrig vernetzten Austauschern ist der

Gleichgewichtszustand jedoch dadurch gekennzeichnet, daß das Gewicht periodisch um den Gleichgewichtswert schwankt.

Die last- und taraseitig befestigten Quarzschälchen, die den Wägeraum bilden, befinden sich in zwei thermostatisierbaren Glasstutzen, die jeder durch einen Schiff'schen Hahn bzw. eine Glashülse verschlossen sind. Über den Schiff'schen Hahn kann der Wägeraum des lastseitigen Glasstutzens mit einem ebenfalls thermostatisierbaren Glasgefäß verbunden werden, in dem sich ein Reagenzglas mit der gewünschten Salzlösung befindet, die zur Herstellung einer definierten Feuchte im Wägeraum erforderlich ist. Um kontinuierlich arbeiten zu können, wurde auf beiden Seiten des betreffenden Glasstutzens je ein durch den Schiff'schen Hahn verbundenes Glasgefäß angebracht.

Bei Inbetriebnahme wird der Wägeraum evakuiert und mit einem der Glasgefäße verbunden, wodurch sich die hier herrschende Feuchte auch im Wägeraum einstellt. Im allgemeinen wird mit zunehmender Wasseraktivität gearbeitet, so daß der Austauscher sein Gewicht stets vergrößert. Während der Messung muß der Wägeraum über ein Dosierventil abgesaugt werden, wodurch die Entstehung eines Diffusionspolsters verhindert wird, das die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers in den Austauscherkugeln stark erniedrigt.

Die Betriebstemperatur wurde im Innenraum auf $25,0^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Sie ist auf $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ konstant und wird durch einen Haake-Thermostat vom Typ Fe, dessen Kühlwasser ebenfalls thermostatisiert wird, geregelt. Dadurch werden auch die Tag- und Nacht-Schwankungen des Leitungswasserdrucks eliminiert.

Das Pumpsystem ist eine Edwards- bzw. Leybold-Vorvakuum-pumpe. Die Leckrate im Wägeraum der zwei Meßapparaturen beträgt ca. 10^{-1} Torr l/sec bzw. $5 \cdot 10^{-3}$ Torr l/sec.

6.2.3 Automatisches Gerät zum Umladen

Zur Bestimmung der Beladung einer gegebenen Menge Ionen-austauscher ist es erforderlich, die an den Haftstellen sitzenden H^+ -Ionen z.B. durch K^+ -Ionen auszutauschen. Zu diesem Zweck wurden die in einen Frittenbehälter geschütteten Austauscherkugeln oberhalb eines Becherglases angeordnet, in dem sich eine verdünnte KCl-Lösung befand. Diese mußte mit einer Pipette aufgesaugt und in den Frittenbehälter geträufelt werden /17/. Während des Ionenaustausches floß die Lösung in das Becherglas zurück. Dieser Vorgang mußte so oft wiederholt werden, bis vom p_H -Meter keine Änderung des p_H -Wertes mehr angezeigt wurde. Die Menge der ausgetauschten H^+ -Ionen wurde anschliessend durch Titration mit einer 1n KOH-Lösung bestimmt. Dieses zeitaufwendige Verfahren kann bei hochvernetzten Austauschern über 6 h lang dauern und erfordert die permanente Anwesenheit des Arbeitenden.

Aus diesen Gründen wurde ein neues Verfahren zum Umladen entwickelt, das gegenüber dem alten einige Vorteile besitzt: Die Inbetriebnahme erfordert nur ca. 5 min Zeit, und die Dauer des Umladens wird um 90% reduziert. Sie beträgt bei hochvernetzten Austauschern anstelle von 6 h nur mehr 30 bis 40 min, so daß an einem Tag nicht nur wie bisher eine Probe, sondern die zehnfache Anzahl bearbeitet werden kann.

Ferner besitzt dieses Verfahren einen optimalen Wirkungsgrad und eine verbesserte Reproduzierbarkeit, was durch die spezifische Arbeitsweise dieses Gerätes bedingt ist.

Die Apparatur (s. Fig. 1) besteht aus einem geschlossenen Auffanggefäß mit aufgesetztem Frittenbehälter, der am oberen Ende durch einen "Gummiball-Stöpsel" verschlossen ist. Das Auffanggefäß besitzt drei Zuführungen zum Absaugen, Belüften und zum Einführen der Einstab-Elektrode in das Gefäß. Die zum Belüften vorgesehene Öffnung ist über einen PVC-Schlauch mit einem Magnetventil verbunden, das über einen elektronischen Zeitgeber mit vorwählbarem Zeitintervall geöffnet und geschlossen werden kann. Die zweite Öffnung ist an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen.

Im Betriebszustand saugt die Wasserstrahlpumpe die Luft bei geschlossenem Magnetventil aus dem Innenraum der Apparatur heraus und drückt dadurch den Gummiball zusammen. Nach 2 sec öffnet sich das Magnetventil, die Luft strömt von außen in die Gefäße hinein und bewirkt den Druckausgleich. Die Flüssigkeit im Auffanggefäß kann während der Belüftung durch die am Boden angebrachte Fritte in den Frittenbehälter hineinfließen. Die auf der Fritte liegenden Austauscherkörner werden emporgewirbelt und können während der Dauer dieses Vorgangs ihre Ionen austauschen. Die Gefäße werden alle 2 sec be- und entlüftet, so daß die Flüssigkeit periodisch in den Frittenbehälter hinein- und herausströmen kann. Dieser Prozeß wird solange wiederholt werden, bis das p_H -Meter keine Änderung der H^+ -Ionenkonzentration mehr anzeigt.

Im praktischen Versuch wird ein Teil der zur Neutralisation erforderlichen Menge an 1n KOH von vornherein der KCl-Lösung zugefügt, so daß nur der Umschlag des p_H -Meters vom basischen in den sauren Bereich erfolgt. Durch geeignete Zugabe der Lauge wird erreicht, daß der Zeiger am Ende der Reaktion in der Nähe des Neutralpunktes zum Stehen kommt, wo die Empfindlichkeit des p_H -Meters am größten ist. Die Menge der ausgetauschten H^+ -Ionen ist gleich der Menge der 1n KOH-Lauge, die verbraucht wird, um die Lösung bis auf den Neutralpunkt zu titrieren.

6.3 Messungen

6.3.1 Vorbehandlung der Ionenaustauscher

Die Ionenaustauscherkugeln werden unter Wasser in Plastikgefäßen aufbewahrt. Vor ihrer Verwendung müssen sie mit einer Pinzette von größeren Verunreinigungen befreit werden. Bestimmte Korngrößen erhält man durch Aussieben.

Die Ionenaustauscher liegen meist unaktiviert in der H-Form vor. Bei der Aktivierung verwendet man Lösungen von 1n oder 2n HCl bzw. 1n oder 2n KCl, die halbliterweise abwechselnd über die Austauscher geträufelt werden. Eine dafür geeignete Apparatur besteht aus einem Frittenbehälter zur Aufnahme der Austauscherkugeln, der auf einer Tulpe sitzt. Ihr Abfluß ist so geregelt, daß sich ein Luftpolster zwischen Frittenboden und Flüssigkeitsspiegel ausbildet und das Niveau der Lösung über dem Austauscher sich in bestimmter

Höhe einstellt. Aus dem Vorratsbehälter kann die Lösung mit verschieden einstellbarer Geschwindigkeit in den Frittenbehälter hineintropfen.

Nach zehn- bis zwölfmaligem Wechsel der Lösung ist die ca. 2 - 3 g schwere Probe aktiviert. Danach reichen 100 oder 50 min aus, um die Ionen in einem Austauscher mit einem Vernetzungsgrad von 25 bzw. 10% vollständig auszutauschen. Als Kriterium dient die Menge der zur Neutralisation der freiwerdenden H^+ -Ionen verbrauchten 1n KOH. Der Austauscher wird als eingefahren angesehen, wenn mehrere aufeinander folgende Meßwerte nicht signifikant voneinander abweichen.

Diese vorbereiteten Austauscher werden anschließend mit der gewünschten Ionensorte beladen und mit ca. 1 l aq. dem. gewaschen und im Strom einer Wasserstrahlpumpe getrocknet. Die Lagerung sollte in einem Excikkator erfolgen, der zur Erzeugung einer mittleren Luftfeuchte von 58% eine gesättigte NaBr-Lösung enthält.

Außer den Reinformen der H-, Na-, und K-Beladung können auch H-Na- und H-K-Mischformen hergestellt werden. Hierzu verwenden wir eine Lösung (L) mit einem definierten Molenbruch $\gamma_H^L = c_H^L / (c_H^L + c_K^L)$, dem die gewünschte Zusammensetzung $\gamma_H^A = c_H^A / (c_H^A + c_K^A)$ im Austauscher (A) entspricht (s. Kap. 6.3.3).

Zur Herstellung von Proben der unvernetzten PSS mit verschiedenem Molenbruch (hier existiert keine Selektivitätskurve) lösen wir die in fester Form vorliegende Probe

in aq. dem. auf und bestimmen ihren Beladungswert. Anschliessend werden je 50 ml der gelösten PSS in Bechergläser abgefüllt und der Reihe nach soviel 0,1 n KOH zugegeben, bis die theoretische Menge von 100, 80, 60, 40 und 20% des Beladungswertes erreicht ist. Die Proben trocknen wir in einem mit CaCl_2 beschickten Trockenofen ein, was bei Verwendung einer Vorvakuumpumpe ca. 48 h dauert. Danach können die Proben zur Messung verwendet werden.

6.3.2 Beladungswert

Der Begriff des Beladungswertes wird als Quotient aus der Anzahl der Haftstellen pro Gewicht des Austauschers definiert. Sie ist ebenso groß wie die der an ihnen angelagerten einwertigen Kationen und kann daher titrimetrisch bestimmt werden. Das Gewicht des Austauschers ist gleich der Summe der Gewichte des Netzwerkes und der an den Haftstellen sitzenden Ionen. Es läßt sich gravimetrisch ermitteln. Man muß allerdings vorher das im Austauscher stets vorhandene Wasser im Trockenofen mit CaCl_2 entfernen. Dazu sollte die Abnahme des Gewichts als Funktion der Zeit beobachtet werden. Der Trockenwert wird nach 3 - 4 Tagen erreicht. Die Waage sollte in jedem Fall im Trockenofen stehen, um bei der Wägung eine Absorption von Wasser am getrockneten Austauscher zu vermeiden.

Nach dem Beladen der Probe mit H^+ -Ionen erhalten wir den Beladungswert b_{H} aus der gemessenen H^+ -Ionenkonzentration

und dem Trockengewicht der Probe. Der auf irgendeine Metallform des Austauschers bezogene Beladungswert b_{Me} ergibt sich aus der Zahl der Haftstellen, dividiert durch die Summe der Gewichte des Netzwerkes und der an den Haftstellen sitzenden Metallionen. Hieraus resultiert

$$(6.1) \quad b_{Me} = \frac{b_H}{1 + b_H \cdot 10^{-3} \Delta \bar{A}}$$

mit $\Delta \bar{A}$ = Differenz der Äquivalentgewichte von Metall- und H^+ -Ion.

Die Beladungswerte der gemischt beladenen Formen werden durch lineare Interpolation aus den Reinformen bestimmt.

Hierzu dient Fig. 2, in der die Größe $f = 1000/(18b_H)$ als Funktion des Molenbruches γ_H^A für die hier verwendeten Austauschersorten PSS, S 100/10 und S 100/25 dargestellt ist.

Bei $\gamma_H^A = 0$ bzw. 1 liegt die Metall-bzw. H-Reinform vor.

Da die Beladungswerte der benutzten Austauscher bereits ermittelt wurden /16/27/, genügen Kontrollmessungen zur Überprüfung der Sendungen. Wir haben die in Tabelle 2 verzeichneten Werte verwendet.

Ist der Beladungs- bzw. der f-Wert bekannt, kann aus der meßbaren Gewichtsänderung bei der Quellung des Austauschers die Anzahl der sorbierten Mole Wasser berechnet werden. Die bei der Wasseraufnahme erfolgte Quellung q' ist nämlich durch den Quotienten $q' = (m - m_0)/m_0$ definiert (m, m_0 = Gewicht des gequollenen bzw. trockenen Austauschers). Wird q' noch durch den mit 18 multiplizierten Beladungswert dividiert ($18 \text{ g H}_2\text{O} = 1 \text{ Mol}$), erhält man die auf ein Äqui-

valent bezogene Zahl n der sorbierten Mole Wasser. Wir können daher schreiben

$$(6.2) \quad n = \frac{m-m_o}{m_o} \frac{1000}{18b} = \left(\frac{m}{m_o} - 1 \right) f$$

Die Dimension von n ist Mole H_2O /val Ion.

6.3.3 Selektivität

Soll eine Austauscherprobe eine bestimmte Mischformbeladung erhalten, muß ihre Selektivitätskurve aufgenommen werden. Es kann nämlich i.a. nicht erwartet werden, daß das Verhältnis der Ionen in der Außenlösung genau so groß ist wie in der Probe nach der Beladung. Ein Austauscher wird selektiv genannt, wenn er beim Austausch einige Ionensorten mehr, andere weniger bevorzugt aufnimmt.

Zur Messung einer Selektivitätskurve werden mehrere Lösungen aus z.B. 1n HCl und 1 n KCl hergestellt, deren Mischungsverhältnisse von 0 bis 100% variieren. Nach dem Beladen der Probe muß für jedes Mischungsverhältnis der Außenlösung die Menge der vom Austauscher aufgenommenen H^+ -Ionen bestimmt werden. Hieraus ergibt sich bei Kenntnis des Beladungswertes der Wert für den Molenbruch γ_H^A . Wird diese Größe als Funktion des Molenbruches γ_H^L der Lösung aufgetragen, erhält man die Selektivitätskurve. In Fig. 3 sind die Selektivitätskurven der Austauscher S100/10 und S100/25 für die Systeme H-Na und H-K aufgetragen (s. Tab.3). Die Selektivität verschwindet außer an den Endpunkten nur

für den Austauscher S100/25 bei $\gamma_H^L = 0,24$ bzw. $0,28$. An diesen Stellen gilt $\gamma_H^A = \gamma_H^L$.

6.3.4 Sorptionsisotherme

Unter dem Begriff Sorption versteht man die an Ionenaustauschern beobachtbare und mit einer Quellung verbundene Aufnahme von Wasser. Die Zahl der gebundenen Mole H_2O kann aus der Gewichtsänderung nach Gl. (6.2) berechnet werden. Mißt man mehrere Gewichtsänderungen bei variablem Partialdruck der äußeren Atmosphäre und unter Konstanthaltung der Temperatur, erhält man die Sorptionsisotherme /5/.

Im praktischen Versuch ist folgendermaßen zu verfahren. Ein Teil der im Excikikator aufbewahrten und geeignet beladenen Probe wird in ein Quarzschälchen des lastseitigen Wägeraumes der Mikrowaage gegeben. In den zwei seitlich angebrachten Glasgefäßen wird danach je ein Reagenzglas mit gesättigten Lösungen eines bestimmten Salzes eingebracht. Im Verlauf einer Messung wurden insgesamt acht verschiedene Salzlösungen mit unterschiedlichem Dampfdruck verwendet. Er variiert von 11 bis 98% /28/ (s. Tab. 4).

Bei der Sorptionsmessung mit der Waage beginnen wir zweckmäßigerweise mit dem kleinsten a_w -Wert. Nach dem Abpumpen wird das Gefäß mit dem zuerst zu benutzendem Reagenzglas über den Schiff'schen Hahn mit dem Wägeraum verbunden. Die unter 58% Feuchte aufbewahrte Probe hat trotz des Abpumpens einen Restpartialdruck von 15 - 20% behalten. Da

der Dampfdruck der ersten Feuchtelösung 11% ausmacht, findet zunächst eine Desorption statt. Der Austauscher verliert solange Wasser, bis sein Dampfdruck 11% erreicht hat. Danach werden die Feuchtelösungen mit den höheren Partialdrucken verwendet. Die Probe sorbiert dabei solange Wasser, bis ihr Dampfdruck sich dem der betreffenden Salzlösung angeglichen hat. Der Partialdruck des im Austauscher sorbierten Wassers ist am Ende des Versuches auf 98% angestiegen. Der Übergang von 84-98% kann bei der unvernetzten PSS bis zu 4 Wochen dauern.

Nach dem Erreichen des letzten Gleichgewichtswertes bestimmen wir das Trockengewicht der Probe. Zu diesem Zweck wird der Wägeraum 48-96 h (bei vernetzten bzw. unvernetzten Austauschern) über P_2O_5 als Trockenmittel bei voller Pumpleistung evakuiert. Die Gewichtsänderung als Funktion der Zeit entspricht einer konvex gekrümmten Kurve, die sich asymptotisch dem theoretischen Wert annähert. Die Trocknung gilt als beendet, wenn die Gewichtsänderung weniger als 1% pro Stunde beträgt. Da stets gleiche Probenmengen verwendet werden, begnügt man sich im Routinebetrieb mit einer kleineren Pumpzeit. Der "wahre" Trockenwert ergibt sich aus dem gemessenen Wert und einem empirisch bestimmbareren Korrekturfaktor. Er beträgt für die vernetzten Austauscher 1,0087 (bezogen auf 24-stündiges Pumpen).

Die Sorptionsisothermen der benutzten Austauscher sind in den Fig. 4 bis 8 dargestellt (s.a. Tab. 5, 6, 7). Die Isothermen der S100/10 - und der PSS-Form haben einen S-för-

migen Verlauf, die Kurven des S100/25 sind dagegen oberhalb $a_w = 15\%$ linear. In allen Fällen liegt die Kurve der H-Reinform oberhalb derjenigen der Metall-Reinform und der Mischformen. Dies besagt, daß der Austauscher bei gegebenem a_w -Wert am meisten Wasser aufnehmen kann, wenn er mit H^+ -Ionen beladen ist. Durch Vergleich der Austauscher untereinander stellen wir fest, daß die Menge des sorbierten Wassers mit abnehmendem Vernetzungsgrad wächst und bei der PSS die größten Werte erreicht. Dieses Verhalten bestätigt die Erwartung. Die Wasseraufnahmefähigkeit der Metallrein- und Mischformen ist unterschiedlich.

Unter dem Vollquellungswert versteht man die bei $a_w = 1$ erreichbare maximale Wasseraufnahme. Da der letzte Meßwert bei $a_w = 98\%$ liegt, wird der Vollquellungswert /2/5/ durch Extrapolation bestimmt. Dieses Verfahren ist bei schwach vernetzten Austauschern wegen des steileren Anstiegs der Kurven oberhalb $a_w = 98\%$ nicht ganz unproblematisch. Wir haben uns dennoch zu einer i.a. linearen Extrapolation entschlossen, da aus den Vollquellungswerten keine weitergehenden physikalischen Folgerungen abgeleitet werden (s. hierzu /16/).

Wegen der z.T. stark benachbarten Lage der Meßkurven mußte darauf verzichtet werden, die einzelnen Meßpunkte einzuzeichnen.

6.4 Fehlerrechnung

Um die Größe der bei den Messungen auftretenden Fehler abzuschätzen, wird das Fehlerfortpflanzungsgesetz auf die

infrage kommenden Formeln angewendet. Wir erhalten für den relativen Fehler des Beladungswertes $b = H/m_o$ (H = Zahl der Haftstellen, m_o = Gewicht des getrockneten Austauschers)

$$(6.3) \quad \frac{db}{b} = \sqrt{\left(\frac{dH}{H}\right)^2 + \left(\frac{dm_o}{m_o}\right)^2}$$

Die Ablesegenauigkeit der Bürette wurde zu $\pm 0,025\text{ml}$ bestimmt, der Fehler der zur Titration verwendeten Kalilauge ist vernachlässigbar. Die Ablesegenauigkeit der benutzten Waage beträgt $\pm 10^{-4}\text{g}$. Wir erhalten somit $dH/H \approx 1,5\%$ und $dm_o/m_o \approx 0,1\%$. Aus Gl. (6.3) folgt daher ein relativer Fehler des Beladungswertes von $db/b \approx 1,5\%$.

Die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf Gl. (6.2) liefert für den relativen Fehler der Molzahl n

$$(6.4) \quad \frac{dn}{n} = \frac{m}{m-m_o} \sqrt{\left(\frac{dm}{m}\right)^2 + \left(\frac{dm_o}{m_o}\right)^2 + \left(\frac{m-m_o}{m} \frac{df}{f}\right)^2}$$

Da der Meßfehler der Mikrowaage weniger als 10^{-6}g beträgt, ergibt sich bei einer Mindesteinwaage von 10mg für $dm/m \approx 0,1\%$. Von entsprechender Größenordnung ist der relative Fehler der Trockengewichte dm_o/m_o . Wegen $df/f = db/b$ erhalten wir für den relativen Meßfehler bei der Sorption von Wasser $dn/n \approx 1,5\%$.

Unberücksichtigt geblieben sind bei dieser Betrachtung die bei jeder Messung auftretenden apparativen Fehler, die z.B. infolge von Spannungs- oder/und Temperaturschwankungen u.ä. auftreten können. Um darüber eine Aussage zu erhalten, sind Reproduzierbarkeitsmessungen notwendig. Zu diesem Zweck wurden die Sorptionsisothermen zweier Proben

mit gleicher Beladung gemessen und miteinander verglichen. Die ermittelte maximale Abweichung betrug für das Wägesystem 4101 3% und für die neue Mikrowaage 4102 2%. Diese Ergebnisse stehen mit dem berechneten Wert für $dn/n \approx 1,5\%$ in Einklang.

6.5 Logarithmische Darstellung der Isothermen

Die in den Fig. 4-8 gezeichneten Sorptionsisothermen lassen sich auf eine andere, zweckmäßige Weise darstellen. Man verwendet anstelle der Molzahl n die Molalität $m = 55,5/n$ als Funktion des negativen Logarithmus der Wasseraktivität a_w . Parameter ist der Molenbruch γ_H^A . Die logarithmische Darstellung der Sorptionsisothermen entspricht den $m = f(-\ln a_w)$ -Diagrammen. Diese Kurven sind in den Fig. 9-13 (s. Tab. 8-10) gezeichnet. Zwischen der Molalität m und dem $\ln a_w$ besteht in allen Fällen ein linearer Zusammenhang. Abweichungen von der Linearität treten bei einigen Kurven (z.B. die PSS/ $\gamma = 0,4$) vermutlich oberhalb $-\ln a_w = 1,5$ beim Meßwert $-\ln a_w = 2,2$ auf. Es handelt sich um die in Desorption aufgenommenen Meßpunkte, die bei der Beurteilung der Linearität nicht so stark ins Gewicht fallen wie die in Sorption gemessenen Punkte.

Da die $m = f(-\ln a_w)$ -Darstellung eine Transformation der $n = f(a_w)$ -Funktion ist, spiegeln sich einige der in Kap. 6.3.4 beschriebenen Eigenschaften auch bei den transformierten Kurven wider. So liegt z.B. die der H-Reinform entsprechende Kurve ($\gamma_H^A = 1,0$) bei allen Austauschern stets

unterhalb der übrigen Funktionen, eine Folge der relativ großen n -Werte (großes n bedeutet kleiner m -Wert). Die Steigungen der Kurven der vernetzten Austauscher, die zu verschiedenen Werten des Molenbruches gehören, unterscheiden sich untereinander kaum. Dies ist bei der unvernetzten PSS (s. Fig. 9) anders. Hier ist eine Zunahme der Steigung mit abnehmendem Molenbruch zu erkennen. Nach FIEDERER /16/ sollten die Steigungen der PSS und der hochvernetzten Form (hier: S100/25) zueinander im Verhältnis von 2:1 stehen. Die eigenen Messungen erbrachten für die H-Reinform ein Verhältnis von 1,8:1, für die Mischformen 3:1. Das bedeutet, daß auch das chemische Potential des Wassers, welches gem. Gl. (3.2) proportional zum $\ln a_w$ ist, beim unvernetzten Austauscher größer ist als beim vernetzten. Wegen der Proportionalität von chemischem Potential und freier Enthalpie sollte der Differenzbetrag der freien Enthalpie der unvernetzten und der vernetzten Form vom Netzwerk des Austauschers aufgenommen und für dessen Dehnung bei der Quellung verbraucht werden.

Der phänomenologische Zusammenhang zwischen der Molalität und dem Logarithmus der Wasseraktivität kann analytisch durch eine Geradengleichung beschrieben werden, wie dies in Kap. 3.1 (s. Gl. (3.1)) bei der Ableitung der Koppungsgleichungen geschehen ist. Die Berechtigung zu diesem Vorgehen ist umso eher gegeben, als alle dadurch implizierten Folgerungen auf differentielle Bereiche beschränkt bleiben.

6.6 Quellungsdruck

Das bei der Sorption in den Austauschereineindiffundierende und die Quellung bewirkende Wasser setzt das Netzwerk unter Spannung und deformiert es. Diesen Druck, unter dem das sorbierte Wasser steht, bezeichnet man als Quellungsdruck P_q /7/. Im Gleichgewichtszustand ist er der Vernetzungsspannung entgegengerichtet, die durch die Dehnung des elastischen Netzwerks hervorgerufen wird. Die maximale Ausdehnbarkeit ist strukturell bedingt und bei hochvernetzten Austauschern kleiner als bei solchen mit niedrigem Vernetzungsgrad. Diese bei der Sorption und Desorption beobachtbare Ausdehnung und Schrumpfung des Netzwerkes stellt einen reversiblen Prozeß dar, der durch äussere Einflüsse, wie z.B. durch zu hohe Temperatur oder zu großen mechanischen Druck, irreversibel werden könnte.

Der Quellungsdruck /2/ eines vernetzten Austauschers ist gegeben durch

$$(6.5) \quad P_q = \frac{RT}{V_L} (\ln a_w - \ln a'_w)$$

mit V_L = Volumen des Lösungsmittels. Die Wasseraktivität a_w bezieht sich auf den vernetzten Austauscher, a'_w auf die unvernetzte PSS.

Der Quellungsdruck kann mit Hilfe der $m = f(-\ln a_w)$ -Diagramme ermittelt werden. Man liest die Differenz zwischen der Kurve für die vernetzte und die unvernetzte Form ab und multipliziert diesen Wert mit der Konstanten $RT/V_L = 13750 \text{ N/cm}^2$. P_q ist als Funktion der Molalität in Fig. 14

für verschiedene Molenbrüche der Austauscher S100/10/H-K und S100/25/H-K aufgetragen (s. Tab. 11).

Die Änderung des Quellendruckes bei der Quellung kann am Beispiel der Kurve des S100/10 für $\gamma = 1,0$ betrachtet werden. P_q kann positive und negative Werte annehmen. Beim Prozeß der Sorption bewegt man sich im P_q -m-Diagramm auf der Abszisse von großen m-Werten in Richtung auf den Koordinatenursprung. Der Quellungsdruck ist zunächst negativ ($-P_q$ auf der positiven Ordinatenachse), er wird bei $m = 21$ gleich Null und nimmt anschließend positive Werte an. Ein positiver Quellungsdruck entspricht einem negativen Vernetzungsdruck. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse bei $P_q = 0$ bedeutet, daß die mit einer Volumänderung verbundene Quellung des Austauschers erst für kleinere Werte als $m = 21$ beginnt. Liegt der Wassergehalt unterhalb dieses Wertes, d.h. bei $m > 21$ bzw. $n < 2,64$ Mole H_2O /val Ion, füllt das Wasser offenbar zunächst das Porenvolumen des Austauschers auf. Die mit einer Dehnung des Netzwerkes verbundene Quellung beginnt mit $m < 21$ bzw. $n > 2,64$ Mole H_2O /val Ion, woraus der positive Quellungsdruck resultiert. Der Beginn der Quellung hängt vom Vernetzungsgrad ab und findet für niedrig vernetzte Austauscher bei größerem Wassergehalt statt als für hochvernetzte /2/.

6.7 Diskrepanz zwischen Hin- und Rückreaktion

Jeder Ionenaustausch ist mit einem Wassertransport verbunden, der zweierlei Ursachen hat. Am einfachsten ist dies am Modell einer osmotischen Zelle zu erklären, die durch eine Ionenaustauschermembran in zwei Teilhälften getrennt ist. Befinden sich in den zwei Kammern Lösungen mit gleichem chemischen Potential μ_L , wird der beim Austausch zweier Ionen auftretende Wasserstrom durch die Reibung zwischen den Ionen und Wasserpartikeln verursacht. Der resultierende Wasserstrom j_L (Osmosestrom) hat die gleiche Richtung, in die sich das Ion mit dem größeren Reibungskoeffizienten bewegt. Das Verhältnis der zwei Teilchenströme j_L und j_i genügt Gl. (2.15) /9/.

Befinden sich in der osmotischen Zelle zwei Lösungen mit verschiedenem chemischen Potential μ_L , stellt das sich ausbildende Gefälle des $\text{grad} \mu_L$ die zweite Ursache für einen Wasserstrom dar. Dieser als osmotischer Strom bezeichnete Wassertransport hat die Richtung vom höheren zum tieferen Potential. Der Fall, daß nur der rein osmotische Strom fließt, ist praktisch realisiert, wenn zwei Ionen mit gleichem Reibungskoeffizienten vorliegen (z.B. K^+ - und NH_4^+ -Ionen).

Im allgemeinen ist jedoch mit dem Auftreten eines Osmose- und eines osmotischen Stromes zu rechnen. Hierfür gilt anstelle des ersten FICK'schen Gesetzes das Stromschema der Gl. (2.67) und (2.68) /9/11/.

Der Austausch von Ionen in Ionenaustauscherkugeln ist ein nicht-stationärer Vorgang, der durch das zweite FICK'sche Gesetz beschrieben wird. Es läßt sich aus den Stromgleichungen ableiten (s. Kap. 3), wenn man weiß, wie sich der Wert

des chemischen Potentials μ_L mit der ionischen Zusammensetzung γ ändert. Nach den Ergebnissen unserer Experimente (s. Kap. 6.5) sind dafür die Gl. (3.1) und (3.2) geeignet. Gl. (3.2) bleibt allerdings in vielen Fällen bezüglich der Variablen auf einen engen Bereich beschränkt, weil der Wassergehalt als Funktion von γ nicht immer monoton ansteigt, sondern über ein Extremum läuft /16/.

Wie wir aus den Stromgleichungen die dem zweiten FICK'schen Gesetz entsprechenden Kopplungsgleichungen abgeleitet haben, wurde in Kap. 3 erörtert. Ein qualitatives Bild des mit dem Ionenaustausch verbundenen Wassertransports liefert ein Modell, in dem K^+ -Ionen einer vollständig mit K^+ beladenen Austauscherkugel durch H^+ ausgetauscht werden. Nach DICKEL und RICHTER /6/ besitzen Austauscher und Lösung am Anfang denselben Wert des chemischen Potentials μ_L . Es besteht ein Potentialgefälle $\Delta\mu_i$, so daß ein Ionenstrom durch die Grenzfläche führt. Da der Reibungskoeffizient R_2 der K^+ -Ionen größer ist als derjenige der H^+ -Ionen R_1 , resultiert hieraus anfangs ein aus dem Austauscher austretender Wasserstrom. Das erklärt die Schrumpfung des Austauschers. Im weiteren Verlauf des Versuches werden immer mehr K^+ - durch H^+ -Ionen ersetzt und dadurch das Wasseraufnahmevermögen vergrößert. Das entstehende, nach innen gerichtete Gefälle des chemischen Potentials des Wassers $\Delta\mu_L$ hat einen nach innen gerichteten Wasserstrom und eine Quellung der Ionenaustauscherkugel zur Folge.

Wird dieses Experiment in umgekehrter Richtung durch-

geführt, erwarten wir anfangs die Quellung und anschließend eine Schrumpfung der Austauscherkugel. Dieser Vorgang wird jedoch nicht beobachtet /6/. Wir stellen stattdessen sofort eine starke Schrumpfung fest. Dieser Effekt kann mit Hilfe des Sorptionsdiagramms in Fig.15 erklärt werden, das die Sorptionsisothermen der K^+ - und der H^+ -Reinform als Funktion der Wasseraktivität enthält. Zu Beginn befinden wir uns beim $K^+ \rightarrow H^+$ -Austausch im Punkte A, von wo aus der nicht mit einer Wasseraufnahme verbundene Übergang nach B erfolgt. Hier besitzt der Ionenaustauscher eine niedrigere Wasseraktivität. Daher nimmt er solange Wasser auf, bis die Sättigung im Punkt C erreicht ist.

Im Fall des $H^+ \rightarrow K^+$ -Austausches ist C der Startpunkt. Der Vorgang läuft jedoch nicht in umgekehrter Richtung CBA zurück, vielmehr wird beim Austausch der Wasserstoff- gegen die Kaliumionen zunächst der virtuelle Punkt D auf der Verlängerung der K^+ -Isotherme über $a_w = 1$ hinaus erreicht. Das gestrichelt gezeichnete Stück der Isotherme existiert aber nicht reell. Die unmittelbar nach dem Austausch entstehende K^+ -Form mit ca. 9 Molen Wasser pro Val Ion ist nur virtuell. Der Übergang von D nach A ist offensichtlich mit der Kondensation überschüssigen Wassers in eine reine Wasserphase verbunden, die unter dem vollen Vernetzungsdruck steht und damit eine überhöhte Wasseraktivität besitzt. Als Folge davon diffundiert das Wasser solange in die Außenlösung, bis der Gleichgewichtswert erreicht ist.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Aufgabe, nicht-stationäre Transportvorgänge in Substanzen mit Membranstruktur (Ionenaustauscher) zu beschreiben. Als Ausgangspunkt dienen die für den stationären Zustand hergeleiteten Transportgleichungen (s. Kap. 2), die in vorhergehenden Arbeiten aufgestellt und an Membranversuchen experimentell überprüft worden sind. Bei der Herleitung dieser Transportgleichungen werden die bei der Diffusion in Membranen auftretenden Zwangskräfte berücksichtigt. Da die ONSAGER-Relation in diesen Fällen nicht allgemein gültig ist, wurde die Variationsrechnung herangezogen und der HILBERT'sche Unabhängigkeitssatz in den Mittelpunkt gestellt.

Diese auf die Beschreibung stationärer Zustände begrenzte Theorie haben wir durch Anwendung des GAUSS'schen Satzes auf die Transportgleichungen erweitert (s. Kap. 3). Unter Berücksichtigung einer phänomenologischen Relation bzw. der GIBBS-DUHEM-Gleichung erhalten wir zwei Systeme von partiellen Differentialgleichungen, die die Kopplung der Transportvorgänge bei der nicht-stationären Diffusion in Ionenaustauschern quantitativ beschreiben. Mit Hilfe der LAPLACE-Transformation haben wir die allgemeinen Lösungen dieser DGLn, die Kopplungsgleichungen, hergeleitet. Diese sind voneinander linear abhängig. Der reziproke Wert des Linearfaktors hat die Bedeutung einer Kopplungs-

konstante. Sie enthält die physikalischen Bedingungen dafür, unter welchen Umständen eine Kopplung der Partikelströme vorliegt.

Die speziellen physikalischen Bedingungen des betreffenden Systems sind in den Koeffizienten der Kopplungsgleichungen enthalten. Insbesondere ist die Wassersorption eine Funktion der ionischen Zusammensetzung des Austauschers. Dieser Zusammenhang wurde im experimentellen Teil (s. Kap. 6) durch Messung der Sorptionsisothermen ermittelt. Werden die Sorptionsisothermen auf eine hyperbolisch-logarithmische Darstellung transformiert, ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine Gerade. Dieser Befund ist eine Voraussetzung zur Aufstellung der Kopplungsgleichungen. Er wurde zur Berechnung der Koeffizienten herangezogen.

Um alle Koeffizienten vollständig auszuwerten, sind noch weitere systematische Messungen durchzuführen. Die allgemeine Lösung wurde daher auf vereinfachte Fälle spezialisiert; einige einfache Koeffizienten, z.B. den Diffusionskoeffizienten einer Membran und den Reibungswiderstand einer Austauscherkugel, haben wir numerisch ausgewertet.

Wir erhalten u.a. folgendes Ergebnis: Das Produkt aus Reibungswiderstand R_L und Diffusionskoeffizient D ist unabhängig von speziellen Eigenschaften der Austauscher und hat für Membranen und Austauscherkugeln den

gleichen Wert $DR_L = 4 RT$. Dieser Ausdruck stellt physikalisch diejenige Dissipationsarbeit dar, die beim differentiellen Ionenaustausch im System Li-H pro Mol verbraucht wird.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit bei der Hin- und Rückreaktion eignen sich die Kopplungsgleichungen nicht. Dies begründet sich durch die Tatsache, daß beim Übergang von der Form mit höherem Wassergehalt zu der mit niederem ein labiler Zustand durchlaufen wird, der im Austausch intermediär zur Ausbildung einer reinen Wasserphase führt.

Zu Beginn dieser Arbeit war nicht bekannt, ob eine Lösung der partiellen Differentialgleichungssysteme überhaupt existiert und wie diese gegebenenfalls lauten würde. Auf der Suche nach anderen Wegen zur Lösung der gestellten Aufgabe bot sich die Theorie von BIOT an.

Diese Theorie wurde zur Lösung von Problemen der Wärmeleitung aufgestellt. Wegen der Analogie von Wärmeleitung und Diffusion ist sie auch auf die Bewegung von Teilchen in Ionenaustauschern anwendbar. Wir haben die Grundlagen dieser Theorie erläutert und eine LAGRANGE-Gleichung hergeleitet (s. Kap. 4), die als Bewegungsgleichung für die Diffusion von Teilchen aufzufassen ist. Diese Gleichung haben wir erstmals zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten bei der Diffusion von Wasserteilchen in einer Ionen-

austauscherkugel angewendet.

In Kap. 5 wurde gezeigt, daß aus der Anwendung der EULER'schen Gleichung auf das Zeitintegral der LAGRANGE-Funktion (Wirkungsfunktion) nach der Theorie von DICKEL die LAGRANGE-Gleichung nach der Theorie von BIOT folgt. Dies bedeutet die Äquivalenz beider Theorien.

Im experimentellen Teil haben wir zum Umladen der Ionenaustauscherkugeln ein neuartiges, automatisch arbeitendes Gerät entwickelt, das gegenüber dem herkömmlichen Verfahren folgende Vorteile besitzt: selbsttätige Arbeitsweise, gesteigerter Probenumsatz, verbesserte Reproduzierbarkeit.

Zur Messung der Sorptionsisothermen wurde ein Mikrowägesystem aufgebaut, das die auftretenden Gewichtsänderungen kontinuierlich und mit großer Genauigkeit zu registrieren gestattet. Wir verwendeten für die Versuche drei verschiedene Ionenaustauscher, die unvernetzte Polystyrol-sulfonsäure sowie den Lewatit S100-Kationenaustauscher mit einem Vernetzungsgrad von 10% bzw. 25%. Es wurde das H-Na- und das H-K-System mit variierendem Molenbruch als Parameter untersucht.

Abschließend ist festzustellen, daß die in dieser Arbeit dargelegte Theorie geeignet ist, gekoppelte Transportvorgänge bei der nicht-stationären Diffusion in Ionenaustauschern quantitativ richtig zu beschreiben.

8. Anhang

Figuren

Tabellen

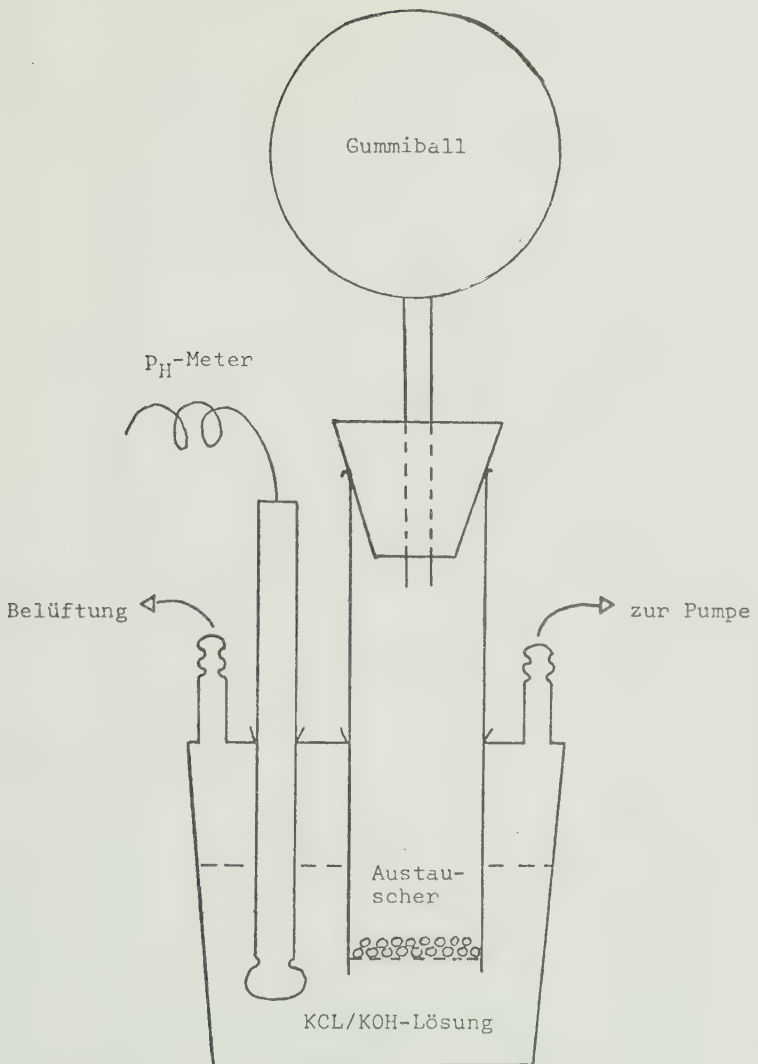


Fig. 1 Automatisches Gerät zum Umladen
von Ionenaustauschern

Fig. 2 Der f-Faktor in Abhängigkeit vom Molenbruch

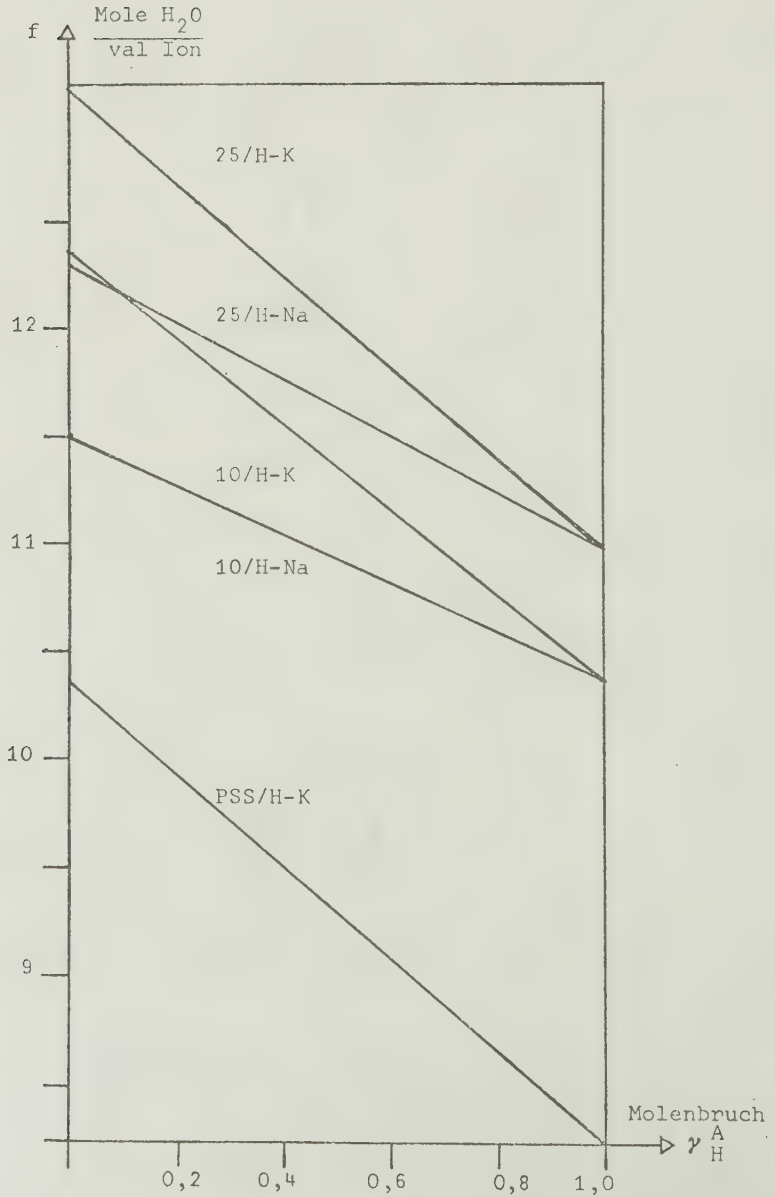
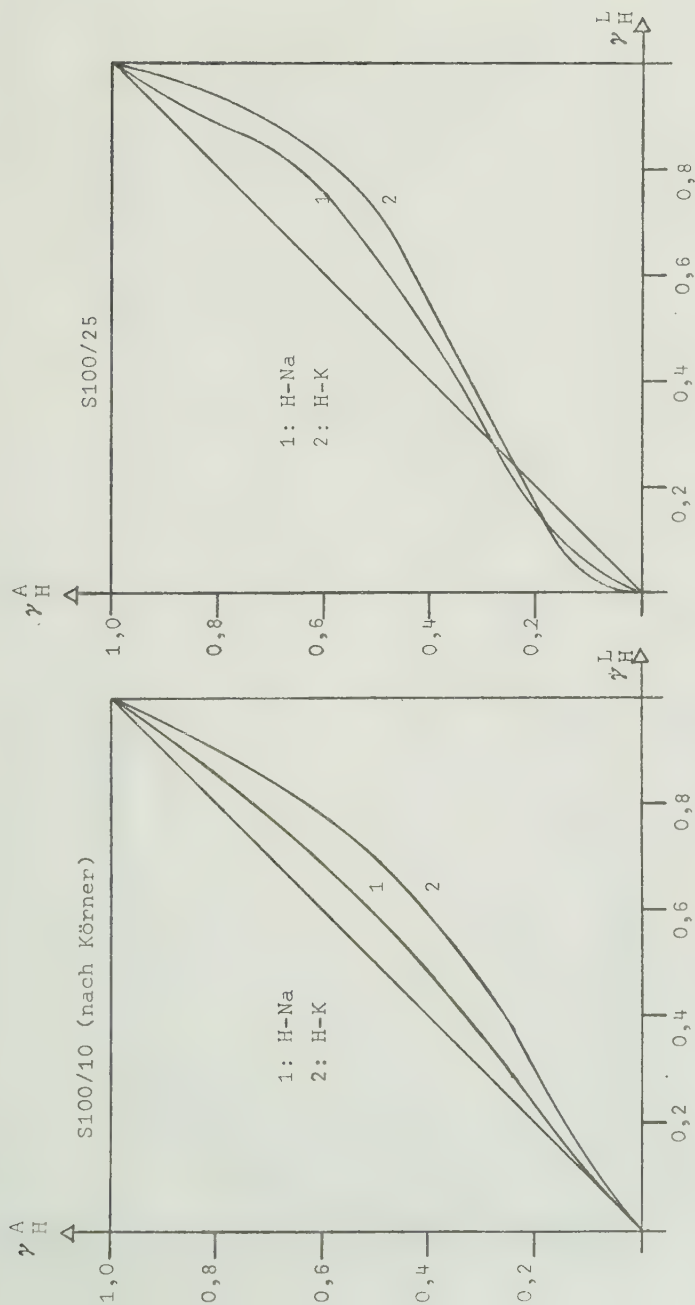
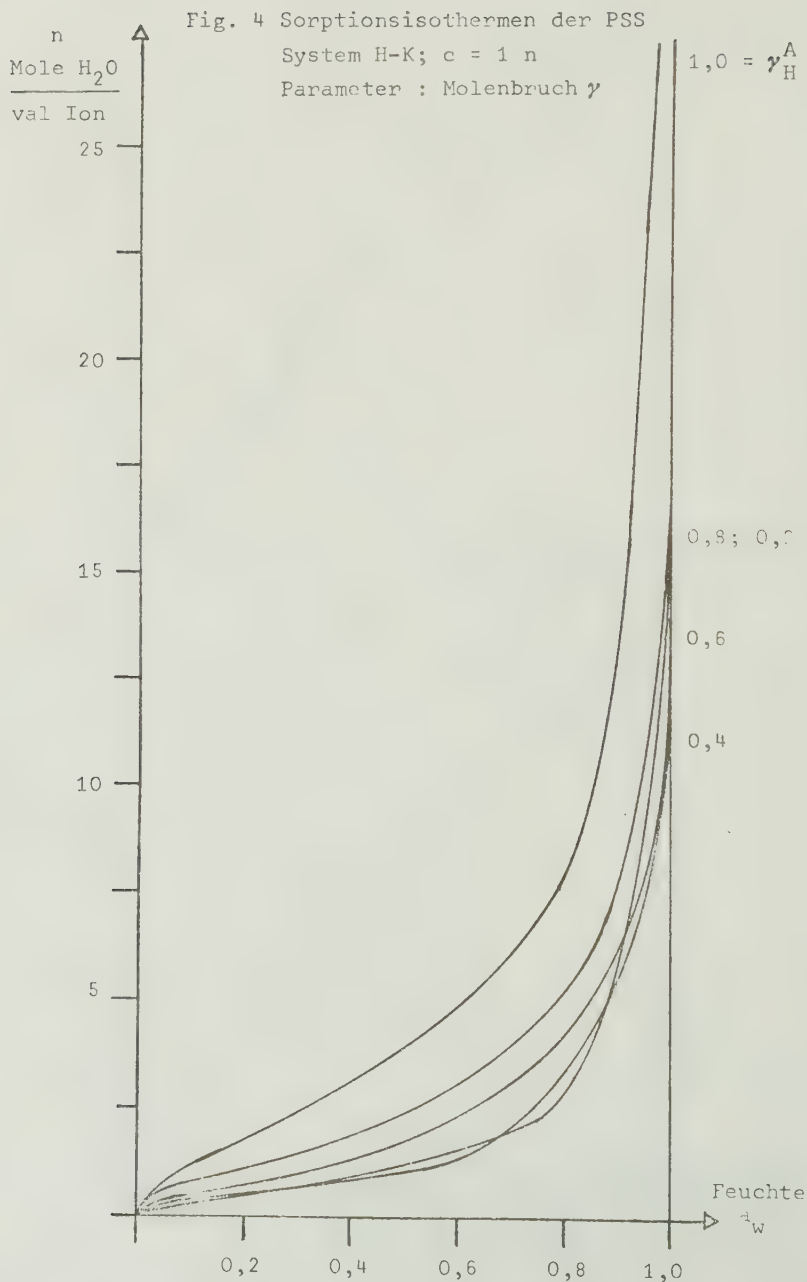
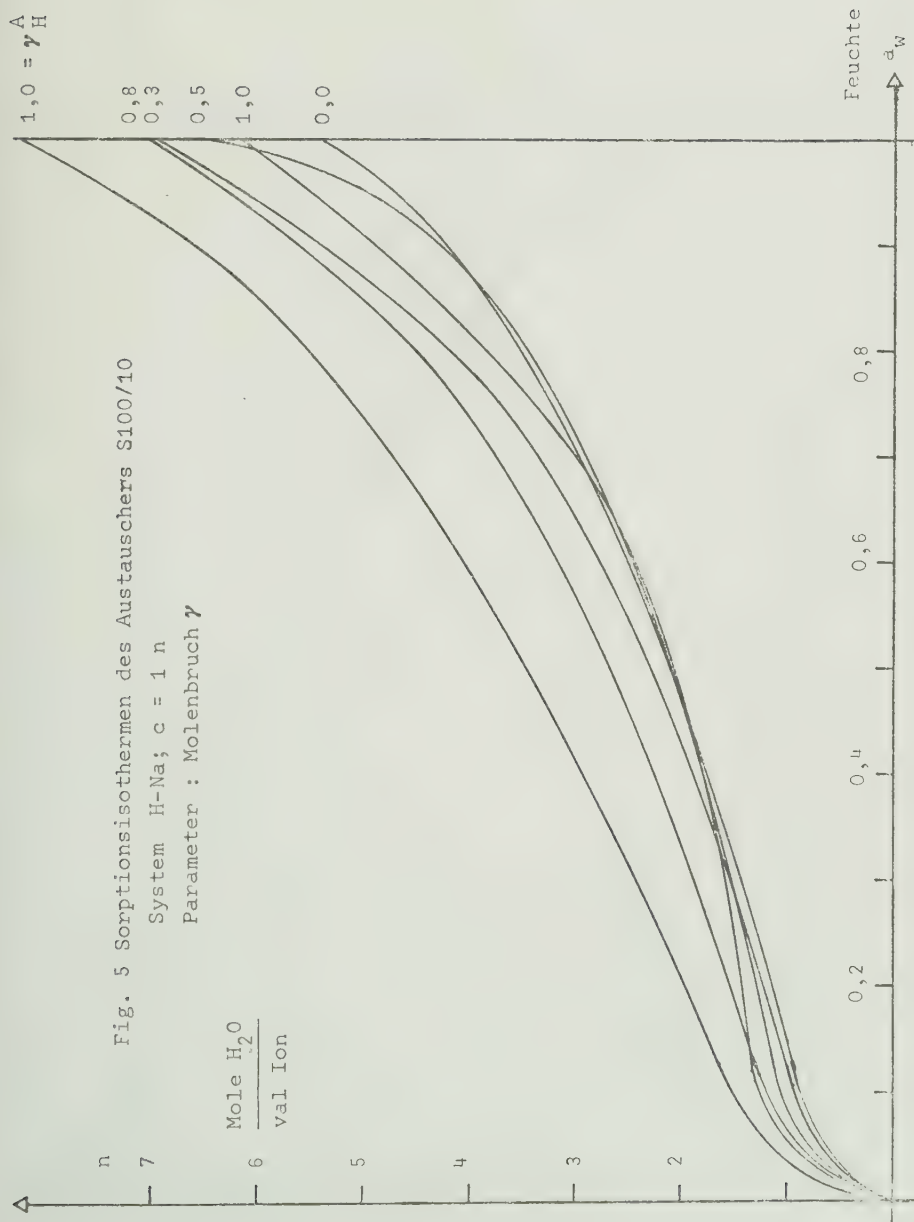


Fig. 3. Selektivitätskurven der Austauscher S100/10 und S100/25

Systeme H-Na und H-K; $c = 1 \text{ n}$







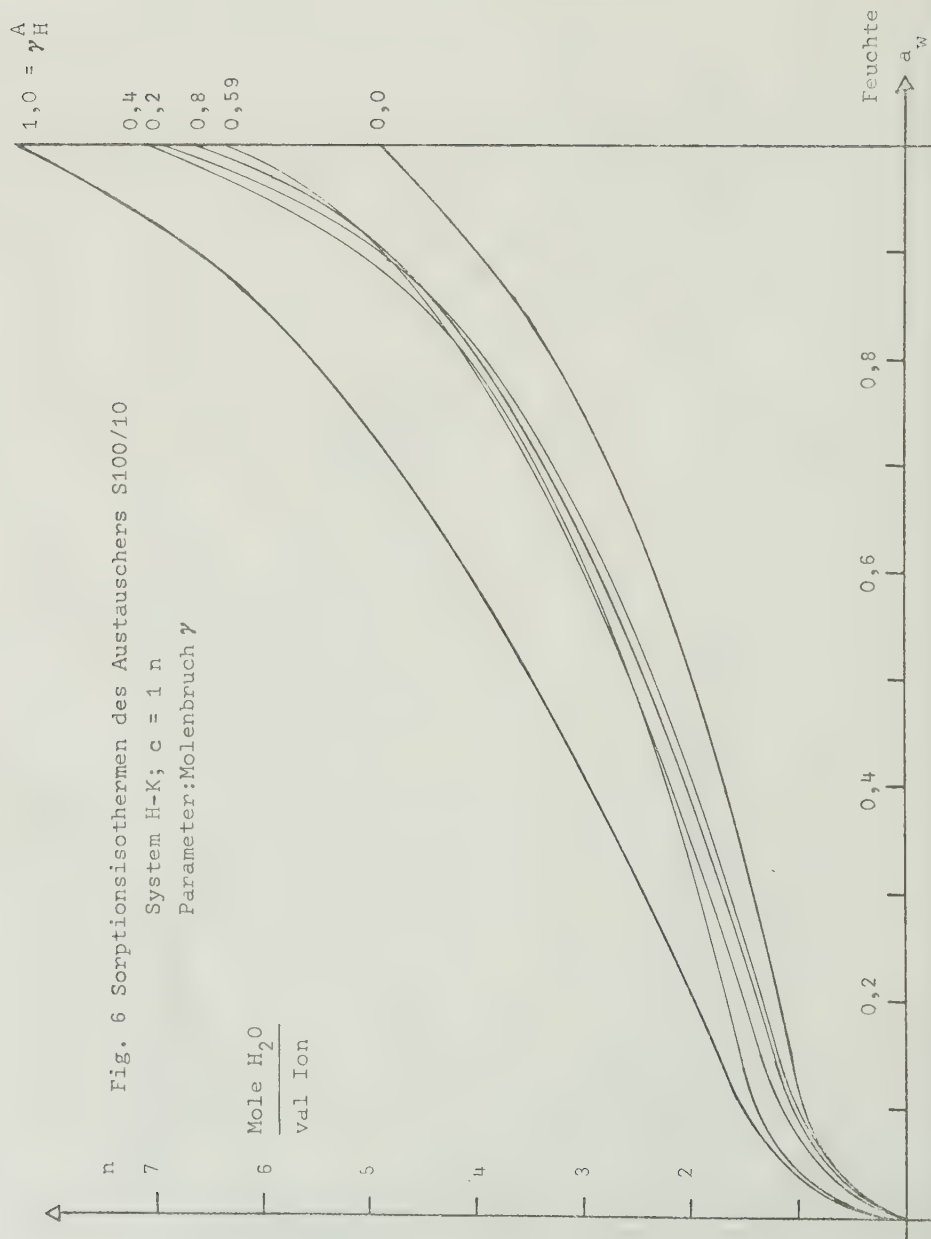
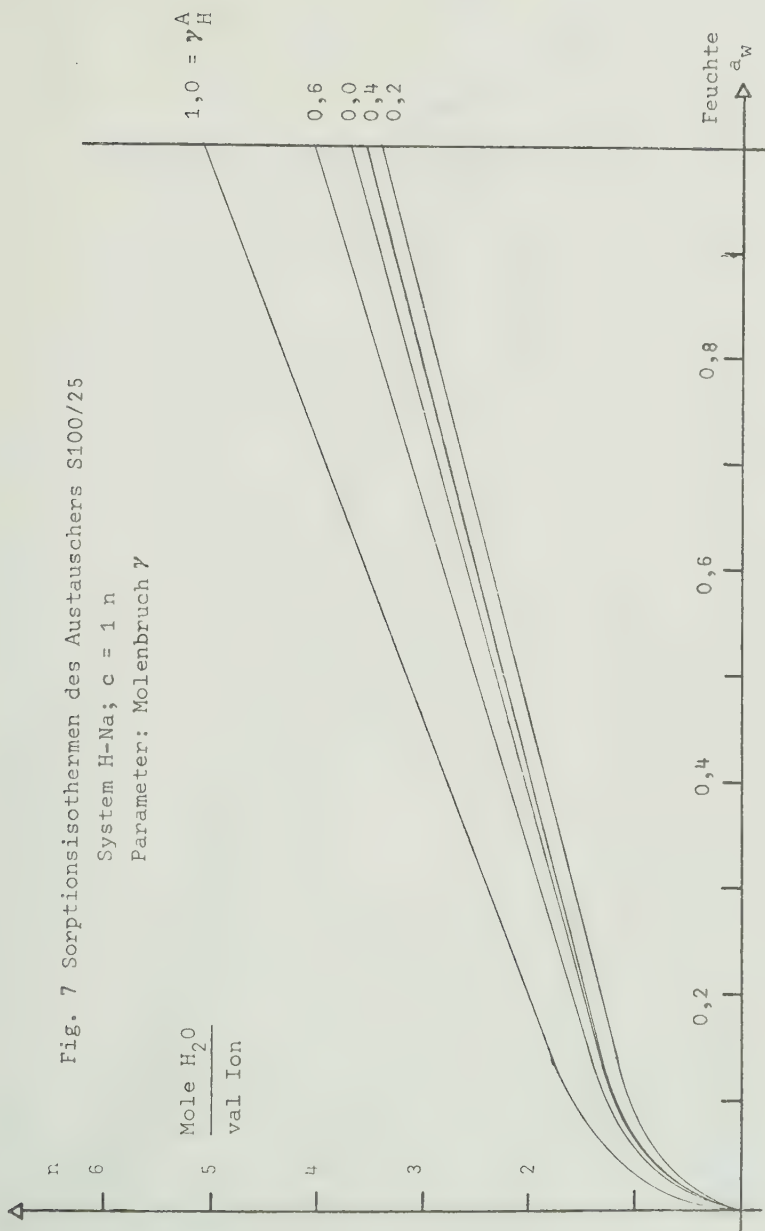
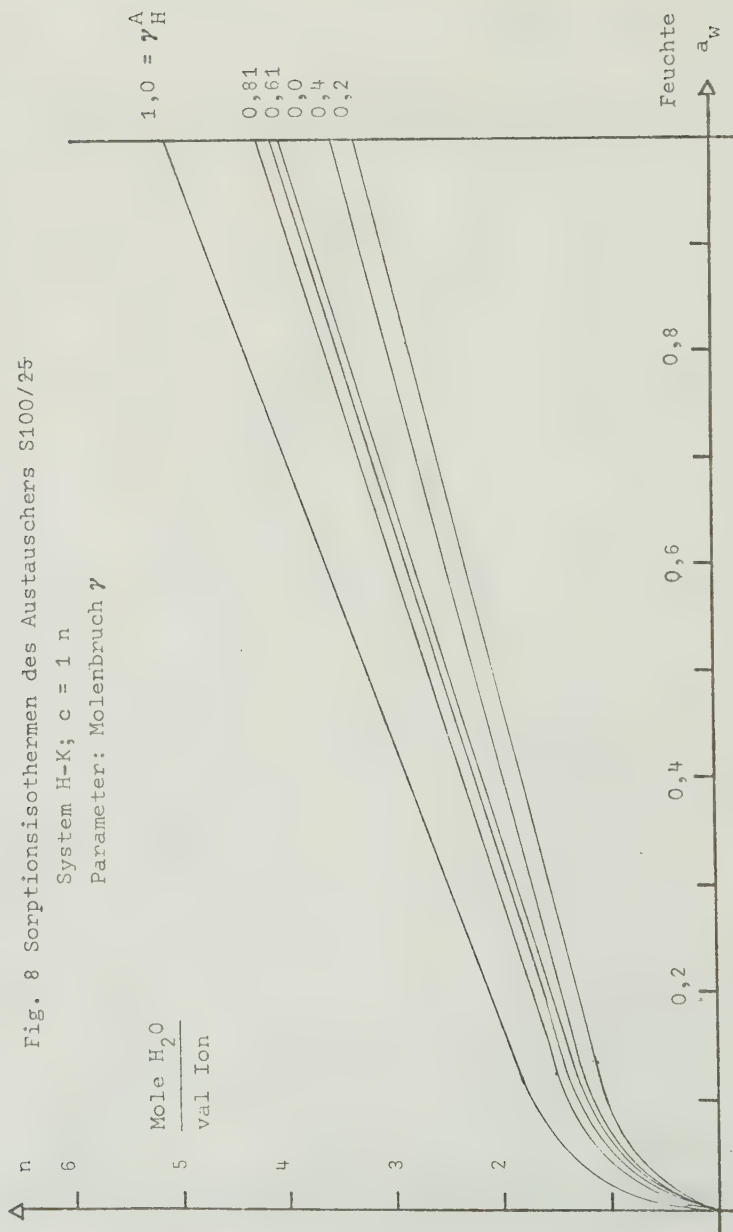


Fig. 7 Sorptionsisothermen des Austauschers S100/25

System H-Na; $c = 1 \text{ n}$

Parameter: Molenbruch γ





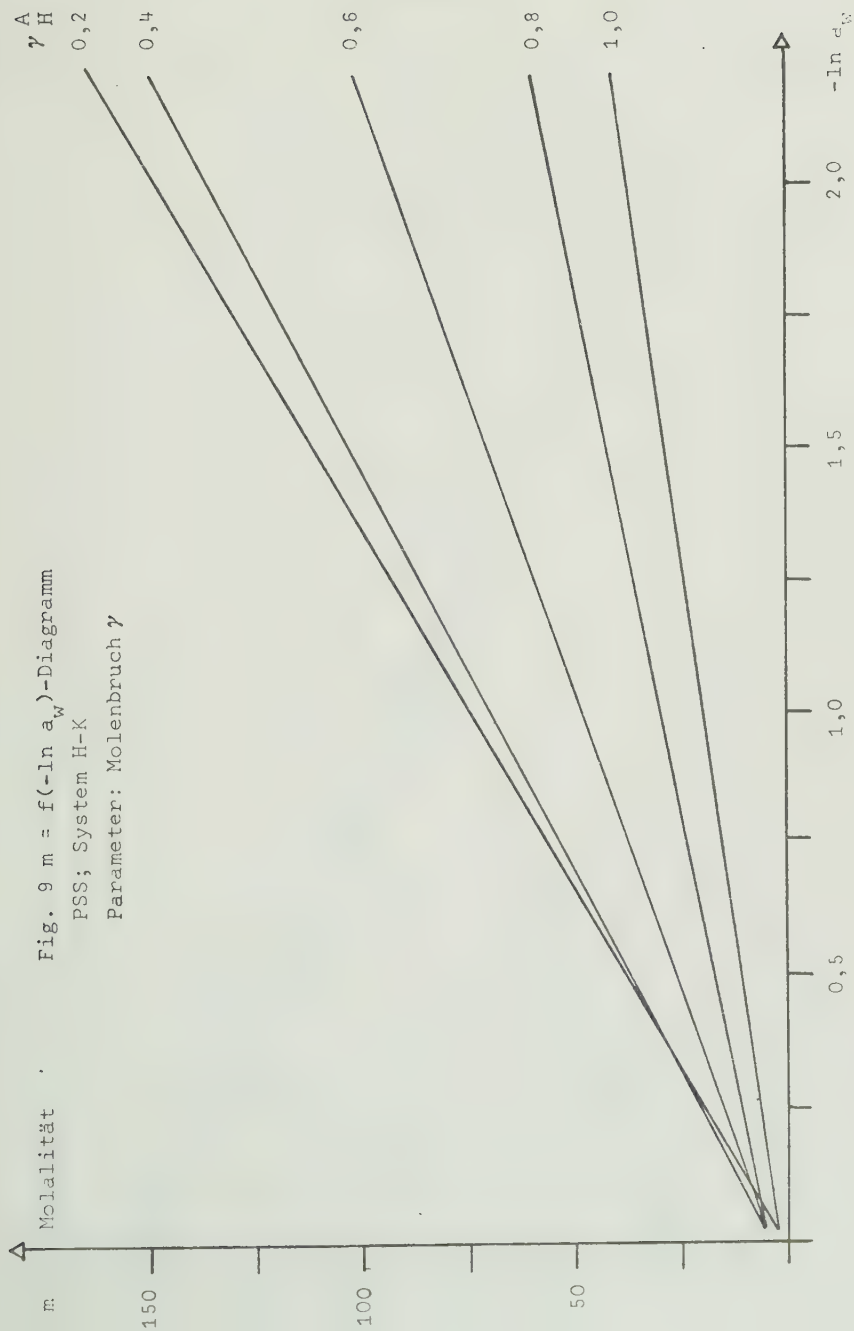
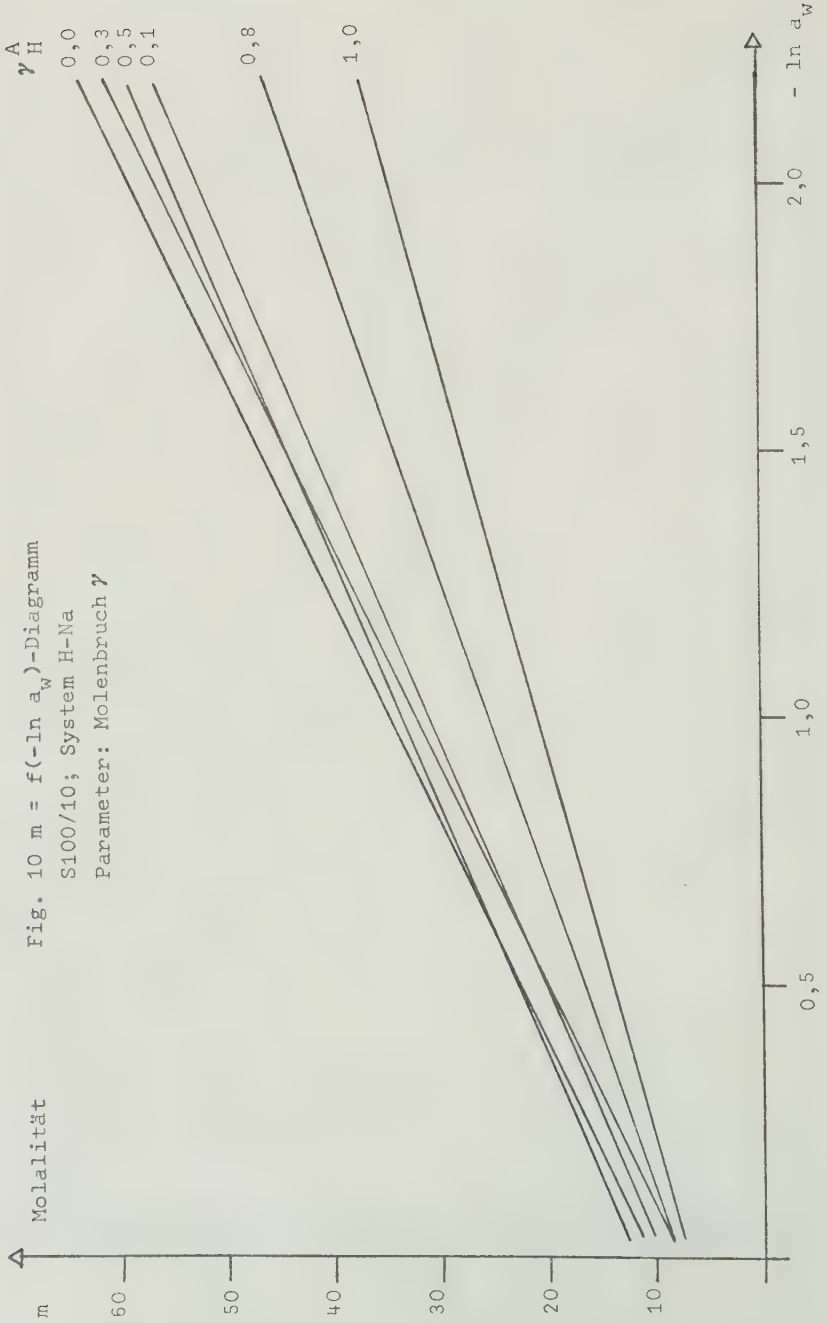


Fig. 9 $m = f(-\ln a_w)$ -Diagramm

PSS; System H-K

Parameter: Molenbruch γ



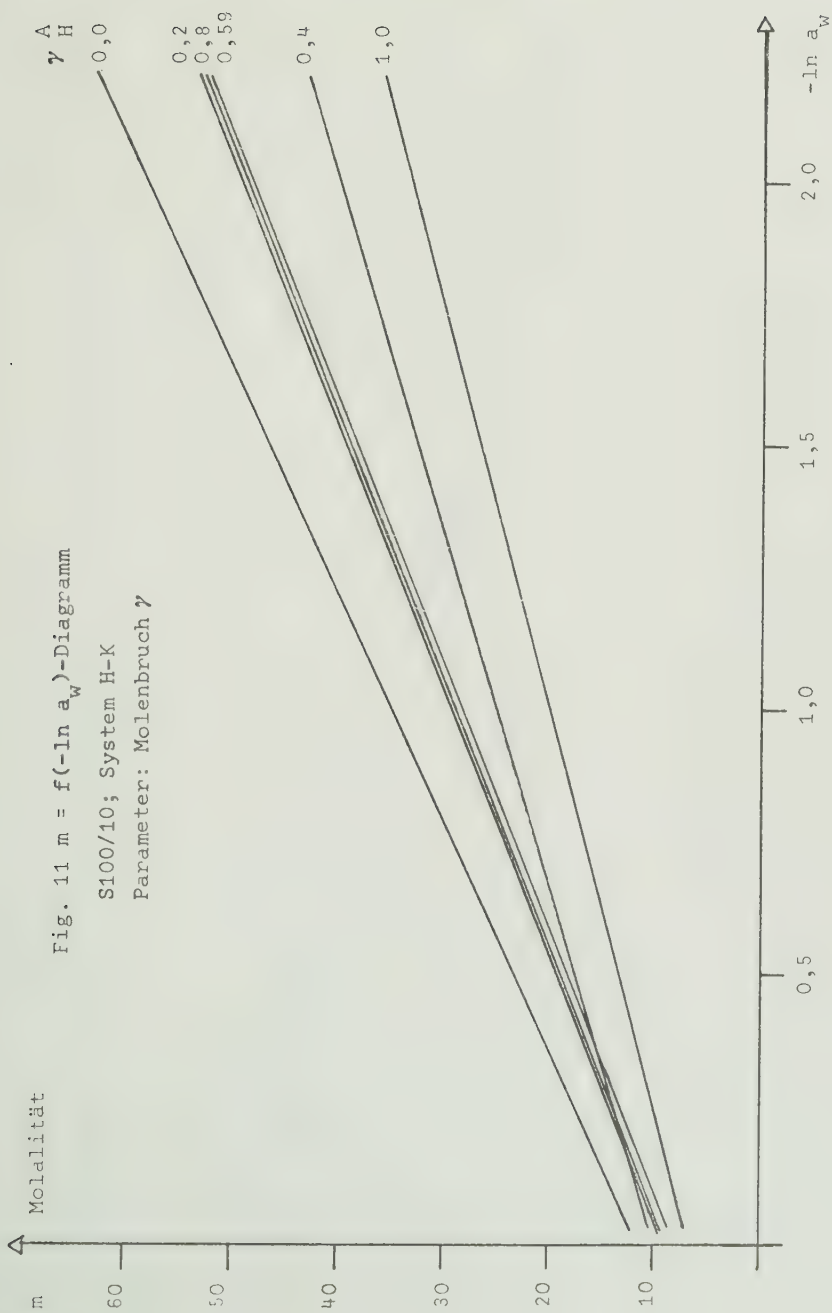


Fig. 11 $m = f(-\ln a_w)$ -Diagramm

St100/10; System H-K

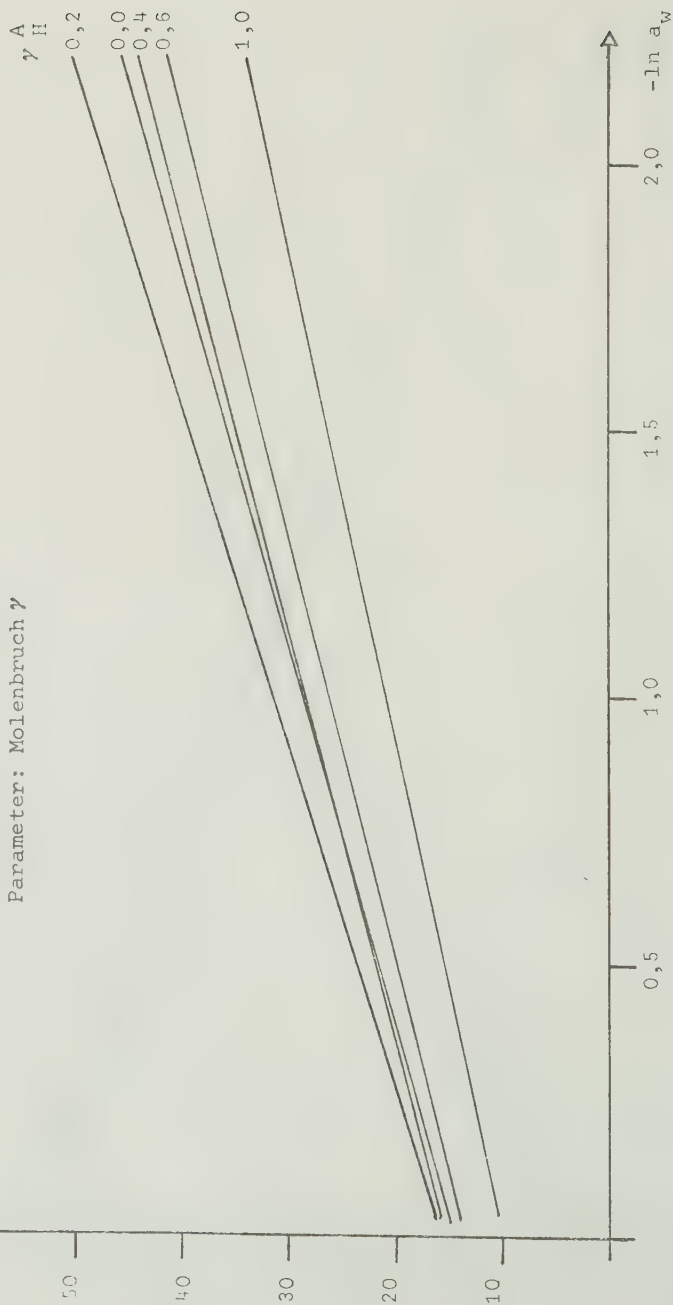
Parameter: Molenbruch γ

molalität

Fig. 12 $m = f(-\ln a_w)$ -Diagramm

S100/25; System H-Na

Parameter: Molenbruch γ

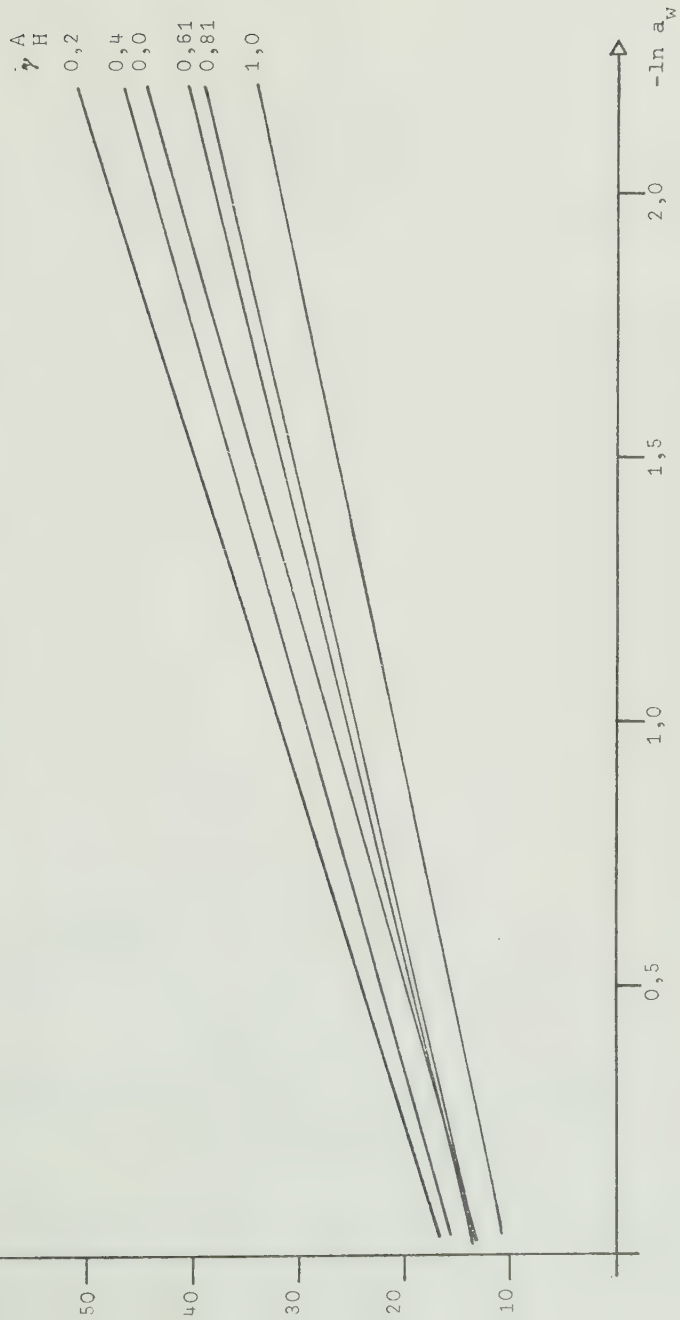


m Molalität

Fig. 13 $m = f(-\ln a_w)$ -Diagramm

S100/25; System H-K

Parameter: Molenbruch γ



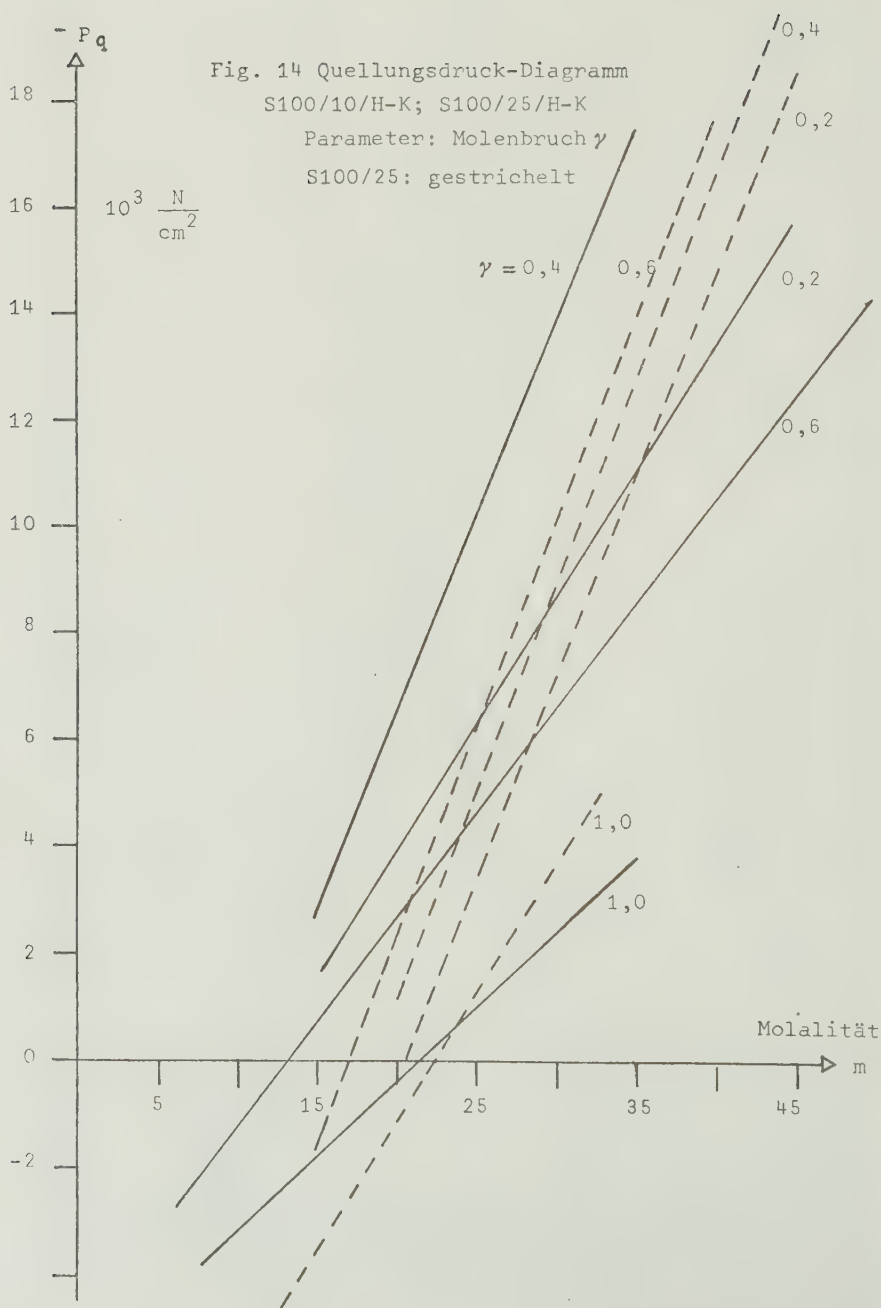


Fig. 15 H-K-Sorptionsisothermen

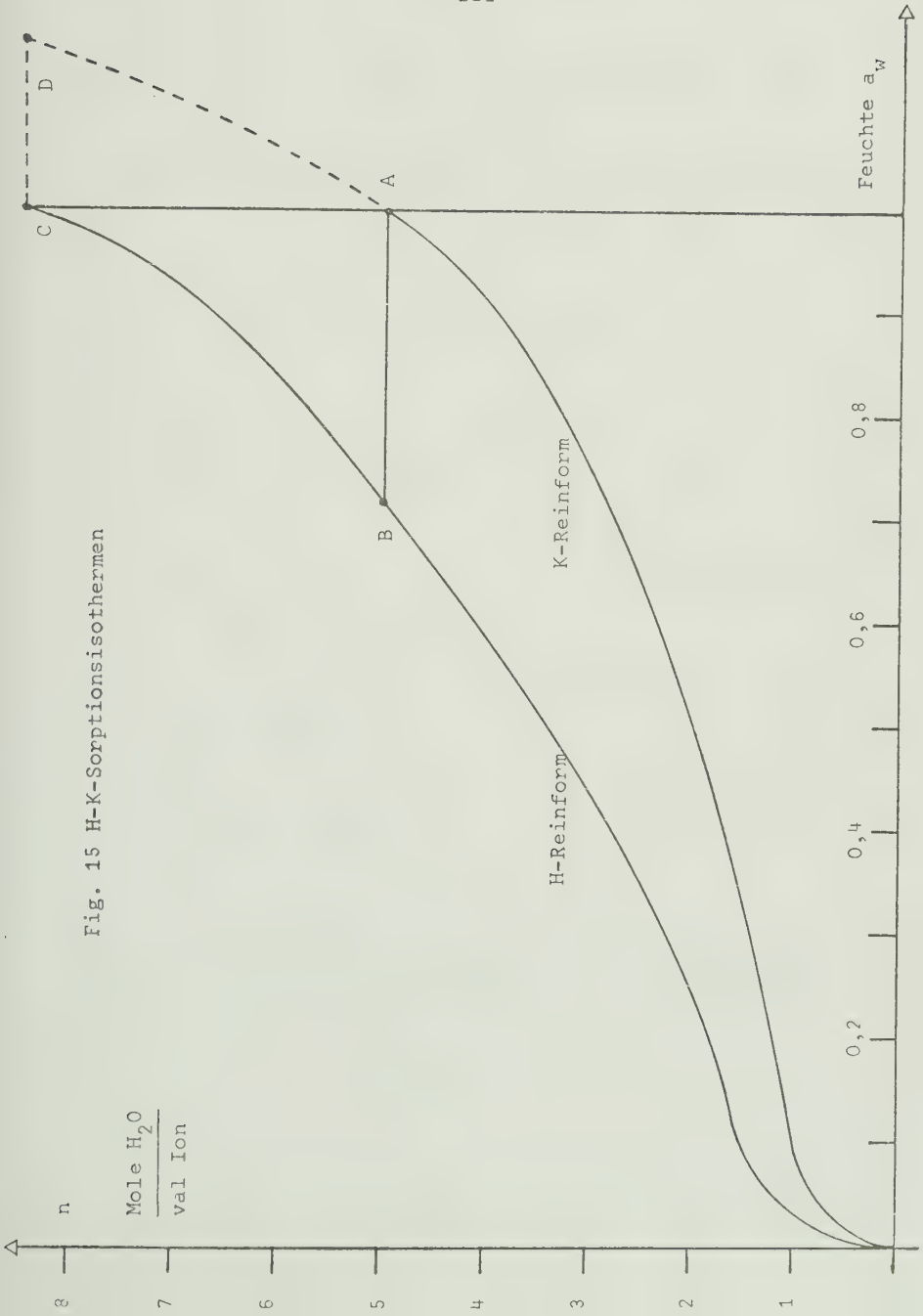


Tabelle 1: Laplace-Transformationen

Funktion im Bildraum	Funktion im Originalraum
1. $s F(s) - f(+0)$	$\frac{d}{dt} f(t)$
2. 1	$\delta(t)$
3. $1/s$	1
4. $\frac{s}{s^2 - a}$	$\text{ch}\sqrt{a} t$
5. $\frac{1}{s(s^2 - a)}$	$1/a (\text{ch}\sqrt{a} t - 1)$
6. $\frac{s}{(s^2 - a)(s^2 - \beta)}$	$\frac{\text{ch}\sqrt{a} t - \text{ch}\sqrt{\beta} t}{a - \beta}$
7. $\frac{a \beta}{s(s^2 - a)(s^2 - \beta)}$	$1 + \frac{\text{ch}\sqrt{a} t - \text{ch}\sqrt{\beta} t}{a - \beta}$
8. $e^{-a\sqrt{s}}$	$\frac{a}{2\sqrt{\pi} t^{3/2}} e^{-a^2/4t}$
9. $\frac{s^3}{(s^2 - a)(s^2 - \beta)}$	$\frac{a \text{ch}\sqrt{a} t - \beta \text{ch}\sqrt{\beta} t}{a - \beta}$

Tabelle 2: Beladungswerte

Austauscher	Beladungswerte			Dimension
	b_H	b_{Na}	b_K	
PSS	6,35	-	5,113	
S100/10	5,15	4,627	4,306	$\frac{mval}{g}$
S100/25	4,83	4,348	4,079	

Tabelle 3: Selektivität des S100/25/K-H

γ_H^L %	9,85	19,8	29,5	40,0	49,5	59,5	70,3	79,3	90,6
γ_H^A %	15,8	21,2	26,2	33,6	36,6	43,1	47,9	54,8	70,9

Selektivität des S100/25/Na-H

γ_H^L %	9,63	19,65	39,5	53,6	70,5	80,35	87,5
γ_H^A %	14,6	23,5	34,05	44,2	57,0	64,2	82,2

Tabelle 4: Dampfdruck gesättigter Lösungen

Salz	$LiCl$	$MgCl_2$	K_2CO_3	$NaBr$	$SrCl_2$	KCl	KNO_3	K_2CrO_7
Dampfdruck %	11,05	33,0	42,76	57,77	70,83	84,26	92,5	98,0

Tabelle 5: Sorptionsisotherme der PSS; System H-K

Feuchte %	11,05	33,0	42,76	57,7	70,83	84,26	92,48	98,0
γ_H^A	n Mole H ₂ O/val Ion							
0,2	0,3	0,8	1,0	1,4	2,0	3,3	7,3	14,2
0,4	0,3	0,8	1,1	1,1	2,4	4,0	7,0	9,3
0,6	0,5	1,1	1,5	2,1	3,0	5,0	7,5	10,7
0,8	0,9	1,6	2,0	2,8	4,0	6,0	9,4	14,1
1,0	1,3	2,6	3,2	4,4	6,3	9,2	15,8	30,0

Tabelle 6: Sorptionsisothermen S100/10/H-Na/H-K

Feuchte %	11,05	33,0	42,76	57,7	70,83	84,26	92,48	98,0	
γ_H^A	n Mole H ₂ O/val Ion								
0,0	-	1,5	1,8	2,5	3,05	3,9	4,25	5,05	System H-Na
0,1	1,25	1,65	1,9	2,35	3,1	4,15	5,2	5,9	
0,3	0,9	1,6	1,95	2,6	3,45	4,65	5,75	-	
0,5	1,05	1,55	1,8	2,3	2,9	3,7	4,5	5,8	
0,8	1,2	2,0	2,35	3,05	3,85	4,9	5,9	6,75	
1,0	1,55	2,5	3,1	3,9	4,75	5,9	6,9	7,9	System H-K
0,8	1,04	1,83	2,1	2,65	3,35	4,3	5,0	6,2	
0,59	0,97	1,97	-	2,88	-	4,3	5,3	5,7	
0,4	1,4	2,1	2,3	2,9	3,45	4,4	5,3	6,5	
0,2	1,05	2,0	2,05	2,65	3,3	4,2	5,2	6,4	
0,0	1,02	1,46	1,78	2,28	2,8	3,55	4,2	4,65	

Tabelle 7: Sorptionsisothermen des S100/25/H-Na/H-K

Feuchte %	11,05	33,0	42,76	57,7	70,83	84,26	92,48	98,0	
γ_H^A	n Mole H ₂ O/val Ion								
0,0	1,3	1,75	-	2,6	-	3,2	3,45	3,65	System H-Na
0,2	1,05	1,7	-	2,3	-	3,05	3,25	3,4	
0,4	1,3	1,8	2,1	2,5	2,85	3,2	3,3	3,55	
0,6	1,2	2,0	2,35	2,85	3,2	3,55	3,75	3,9	
1,0	1,6	2,5	2,9	3,5	4,0	4,55	4,9	5,05	
0,81	1,4	2,1	2,55	2,85	3,4	3,87	4,0	4,1	System H-K
0,61	1,35	2,05	2,4	2,8	3,15	3,5	3,85	4,1	
0,4	1,2	1,75	2,08	2,45	2,75	3,1	3,3	3,55	
0,2	1,15	1,65	1,8	2,2	2,55	2,8	3,1	3,45	
0,0	1,25	1,9	2,25	2,7	3,1	3,5	3,6	4,25	

Tabelle 8: $m=f(-\ln a_w)$ -Darstellung der PSS; System H-K

$-\ln a_w$	2,20	1,11	0,85	0,55	0,35	0,17	0,08	0,02
γ_H^A	Molalität m							
0,2	168	74	55,5	39,7	27,8	16,8	7,6	3,9
0,4	185	69,5	50,5	50,5	23,1	13,9	7,9	6,0
0,6	111	50,5	37,0	26,5	18,5	11,1	7,4	5,2
0,8	61,7	34,7	27,8	19,8	13,9	9,3	5,9	4,0
1,0	42,7	21,4	17,4	12,6	8,8	6,0	3,5	1,9

Tabelle 9: $m=f(-\ln a_w)$ -Darstellung des S100/10/H-Na/H-K

$-\ln a_w$	2,20	1,11	0,85	0,55	0,35	0,17	0,08	0,02
γ_H^A	Molalität m							
0,0	-	37,0	30,9	22,2	18,2	14,3	13,1	11,0
0,1	44,4	33,7	29,2	23,6	17,9	13,4	10,7	9,4
0,3	61,7	34,7	28,5	21,4	16,1	11,9	9,66	-
0,5	52,9	35,8	30,9	24,2	19,2	15,0	12,3	9,4
0,8	46,3	27,8	23,6	18,2	14,4	11,3	9,4	8,2
1,0	35,8	22,2	17,9	14,3	11,7	9,4	8,1	7,0
0,8	53,4	30,4	26,5	21,0	16,6	12,9	11,1	9,0
0,59	57,3	28,2	-	19,3	-	12,9	10,5	9,8
0,4	39,7	26,5	24,2	19,2	16,1	12,6	10,5	8,6
0,2	52,9	27,8	27,1	21,0	16,8	13,2	10,7	8,7
0,0	54,5	38,1	31,2	24,4	19,8	15,6	13,2	11,9

System H-Na

System H-K

Tabelle 10: $m=f(-\ln a_w)$ -Darstellung des S100/25/H-Na/H-K

$-\ln a_w$	2,20	1,11	0,85	0,55	0,35	0,17	0,08	0,02	
γ_H^A	Molalität m								
0,0	42,7	31,8	-	21,4	-	17,4	16,1	15,2	System H-Na
0,2	52,9	32,7	-	24,2	-	18,2	17,1	16,3	
0,4	42,7	30,9	26,5	22,2	19,5	17,4	16,8	15,7	
0,6	46,3	27,8	23,6	19,5	17,4	15,7	14,8	14,3	
1,0	34,7	22,2	19,2	15,9	13,9	12,2	11,3	11,0	
0,81	39,7	26,5	21,8	19,5	16,3	14,4	13,9	13,6	System H-K
0,61	41,2	27,1	23,2	19,8	17,6	15,9	14,4	13,6	
0,4	46,3	31,8	26,7	22,7	20,2	17,9	16,8	15,7	
0,2	48,3	33,7	30,9	25,3	21,8	19,8	17,9	16,1	
0,0	44,4	29,2	24,7	20,6	17,9	15,9	15,4	13,1	

Tabelle 11: Quellungsdruck des S100/10 und S100/25; System H-K

Quellungsdruck $P \cdot 10^3 \text{ N/cm}^2$									
m	10/1,0	25/1,0	10/0,6	25/0,6	10/0,6	10/0,4	25/0,4	10/0,2	25/0,2 = γ
7,5	- 3,78	-	-	-	-	-	-	-	-
10,0	- 3,09	-	- 1,1	-	-	-	-	- 0,69	-
12,5	- 2,48	- 4,6	-	-	-	-	-	-	-
15,0	- 1,72	- 3,5	0,69	- 1,65	2,6	-	-	+ 1,65	-
17,5	- 0,96	- 2,4	-	-	-	-	-	-	-
20,0	- 0,41	- 1,24	2,6	+ 2,2	6,1	1,1	3,85	- 0,28	-
25,0	+ 0,82	+ 1,24	4,47	5,8	9,83	4,8	6,2	+ 3,16	-
27,5	1,65	2,64	-	-	-	-	-	-	-
30,0	2,34	3,58	6,53	9,97	13,5	8,53	8,53	7,0	-
32,5	3,03	4,88	-	-	-	-	-	-	-
35,0	3,8	-	8,46	13,8	17,3	12,3	11,1	10,0	-
40,0	-	-	10,45	17,6	21,0	16,0	13,3	14,6	-
45,0	-	-	12,3	-	-	19,5	15,7	18,4	-
50,0	-	-	14,3	-	-	-	18,2	-	-

9. Literaturhinweise

- /1/ Biot, M. A., Variat. Princ. in Heat Transf., Oxford
Math. Monogr. (1970)
- /2/ Bunzl, K., Dipl. Arb., Univ. Münch. (1962)
- /3/ Caratheodory, C., Differ.- u. Integralgl., herausg.
v. Frank u. v. Mises, Rosenberg, N.Y. (1943)
- /4/ Clegg, I. C., Variationsr., Teubner Studienb. (1968)
- /5/ Dickel, G., J. W. Hartmann, Z. Ph. Chem. NF 23 (1960) 1
- /6/ Dickel, G., K. Richter, J. Pol. Sc. C 16 (1968) 3151
- /7/ Dickel, G., K. Bunzl, Z. Ph. Chem. NF 39 (1963) 168
- /8/ Dickel, G., Z. Ph. Chem. NF 61 (1968) 322
- /9/ Dickel, G., Osm. Phen. I, Z. Ph. Chem. NF 80 (1972) 173
- /10/ Dickel, G., Ion Exch. a. Membr., 1 (1972) 7
- /11/ Dickel, G., Z. Ph. Chem. NF 87 (1973) 260
- /12/ Döring, W., Th. Phys. I, Göschen Bd. 76, Berl. (1960)
- /13/ Doetsch, G., Laplace-Transf., Oldenb., Münch. (1967)
- /14/ Dorfner, K., Ionenaust., de Gruyter, Berl. (1971)
- /15/ Donnan, F. G., Z. Elektroch. 17 (1911) 572
- /16/ Fiederer, D., Diss., Univ. Münch. (1971)
- /17/ Fiederer, D., mündl. Mitteilung (1971)
- /18/ Franke, W., Diss., Univ. Münch. (1970)
- /19/ Funk, P., Variat.-rechn., Math. Wissensch.,
Springer, Berl. (1970)
- /20/ Gohlke, H.-J., Dipl.-Arb., Univ. Münch. (1969)

- /21/ Gyarmati, J., Non-equil. Thermodyn., Springer,
Berlin (1970)
- /22/ Helfferich, F., Ionenaust. Bd. I, Verl. Chem.,
Weinheim (1959)
- /23/ Hilbert, D., Arch. math. Phys., 3. R. Bad. I (1901) 213
- /24/ Hilbert, D., Math. Anal. 62 (1906) 351
- /25/ Körner, D., Diss., Univ. Münch. (1966)
- /26/ Landau, L. D., E. M. Lifschitz, Th. Phys. Bad. I,
Akademie-Verl. Berl. (1963)
- /27/ Roschy, M., Diss., Univ. Münch. (1970)
- /28/ Stokes, R. H., R. A. Robinson, Ind. Eng. Chem. 41
(1949) 2013

Lebenslauf

Am 3.7.1941 wurde ich als Sohn des Unternehmers Friedrich Backhaus und seiner Ehefrau Käthe, geb. Naschke, in Nordenham, Kreis Wesermarsch, geboren. Von 1948 bis 1952 besuchte ich die Volksschule und anschließend die dortige Oberschule, ab 1955, nach dem Tode meiner Eltern, das Gymnasium für Jungen St. Georg in Hamburg. Nach dem Abitur im Jahre 1961 begann ich das Studium der Physik an der Universität Hamburg, das (nach kurzer Unterbrechung) Ende 1966 an der Universität München fortgesetzt wurde. Im Jahre 1970 legte ich hier die Diplomhauptprüfung mit der Gesamtnote "sehr gut" ab und begann Anfang 1971 mit der vorliegenden Arbeit bei Herrn Prof. Dr. G. Dickel am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München. Seit 1973 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

